

Univerzita Karlova v Praze
Matematicko-fyzikální fakulta

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Tomáš Chlouba

Ultrarychlá laserová spektroskopie polovodičových nanostruktur

Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Optika a optoelektronika

Praha 2014

Děkuji kolegům z Katedry chemické fyziky a optiky za pomoc a rady při měření a psaní této práce, především pak mému vedoucímu doc. RNDr. Františku Trojánkovi, Ph.D., Mgr. Martinovi Pokornému, RNDr. Miroslavu Kořínkovi, Mgr. Tomáši Popeláři, Prof. RNDr. Petru Malému DrSc. a Doc. RNDr. Petru Němecovi Ph.D.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval(a) samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova v Praze má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle §60 odst. 1 autorského zákona.

V dne

Podpis autora

Název práce: Ultrarychlá laserová spektroskopie polovodičových nanostruktur

Autor: Tomáš Chlouba

Katedra: Katedra chemické fyziky a optiky

Vedoucí diplomové práce: doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D., Katedra chemické fyziky a optiky

Abstrakt: V této práci zkoumáme změny v dynamikách CdSe nanokrystalických filmů způsobené rozdílnými teplotami žíhání a různými podmínkami během růstu těchto filmů. Užíváme metody časově rozlišené laserové spektroskopie jako časově rozlišený experiment excitace a sondování a rozmítací kameru ke studiu těchto dynamik. Také jsme změřili lineární absorpci a luminiscenci. Naším cílem je porovnat naměřené dynamiky s dynamikami ostatních vzorků s různými teplotami žíhání a diskutovat mikroskopický původ těchto dynamik.

Klíčová slova: polovodič, nanostruktury, nanokrystaly, ultrarychlá spektroskopie

Title: Ultrafast laser spectroscopy of semiconductor nanostructures

Author: Tomáš Chlouba

Department: Department of Chemical Physics and Optics

Supervisor: doc. RNDr. František Trojánek, Ph.D., Department of Chemical Physics and Optics

Abstract: In this work we investigate changes in dynamics of CdSe nanocrystalline films caused by different annealing temperatures and different conditions during films growth. We use methods of time-resolved laser spectroscopy like time-resolved pump and probe and streak camera to study these dynamics. We also measured linear absorption and luminescence. Our goal is to match measured dynamics with dynamics of other samples with different annealing temperatures and discuss the microscopic origin of these dynamics.

Keywords: semiconductor, nanostructures, nanocrystals, ultrafast spectroscopy

Obsah

Úvod	2
1 Polovodičové nanostruktury	3
1.1 Kvantové jámy	3
1.1.1 Nekonečná kvantová jáma	5
1.2 Nanokrystaly	8
1.2.1 Řešení problému sféricky symetrického potenciálu	8
1.3 Hustota stavů	11
1.3.1 Volná částice	12
1.3.2 Nekonečná kvantová jáma	12
1.3.3 Nanokrystaly	13
1.4 Excitony v nanokrystalech	14
1.4.1 Režim slabého kvantově-rozměrového jevu	15
1.4.2 Režim silného kvantově-rozměrového jevu	15
1.4.3 Režim středního kvantově-rozměrového jevu	16
1.5 Luminiscence nanokrystalů	16
1.6 Fononové úzké hrdlo	17
2 Příprava a vlastnosti CdSe nanokrystalů	19
2.1 Chemická depozice CdSe nanokrystalů	19
2.1.1 Nehydroxidový mechanismus růstu CdSe nanokrystalů	20
2.1.2 Hydroxidový mechanismus růstu CdSe nanokrystalů	20
2.2 Dynamiky excitovaných nosičů náboje	21
2.3 Vlastnosti jednotlivých nanokrystalů	22
2.4 Kolektivní jevy	22
2.5 Vliv povrchu nanokrystalů	23
3 Metody časově rozlišené laserové spektroskopie a experimentální uspořádání	25
3.1 Metoda excitace a sondování	25
3.2 Rozmítací (streak) kamera	29
3.3 Použitý laserový systém	30
3.4 Uspořádání pro měření luminiscence	31
4 Výsledky měření	33
4.1 Časově integrovaná absorpce a luminiscence	33
4.2 Časově rozlišená metoda excitace a sondování	39
4.3 Časově rozlišená luminiscence	44
4.4 Diskuze výsledků	49
Závěr	51
Seznam použité literatury	52

Úvod

Nanokrystaly se začaly studovat až relativně nedávno v osmdesátých letech minulého století. Od té doby postupně nacházejí uplatnění v celé řadě oborů od medicíny a nanoelektroniky po fotovoltaiku. Konkrétně nanokrystaly CdSe se užívají v solárních článcích, LED diodách a biofluorescenčním značkování. Při přechodu od objemových polovodičů k malým nanometrovým rozměrům dochází k drastickým změnám nejen optických vlastností polovodiče. Díky kvantově-rozměrovému jevu se například dá posouvat jak absorpční spektrum, tak luminiscenční spektrum pomocí změny velikosti nanokrystalu. To má potenciální aplikaci například v medicínském zobrazování, protože lidské tělo propouští infračervené světlo a nanokrystaly mohou být "naladěny" přesně na požadovanou vlnovou délku. Měnit velikost nanokrystalů se dá několika způsoby. Například při výrobě CdSe nanokrystalů pomocí metody CBD (chemical bath deposition) má vliv na konečnou velikost nanokrystalů jak délka depozice, tak intenzita osvětlení během růstu.

Již existující vzorky se dají žíhat, což vede k dalšímu zvětšování nanokrystalů v souboru. Žíhání má nicméně neblahý vliv na kvalitu povrchů těchto nanokrystalů a důsledkem toho jsou i změny v dynamice kvantových stavů přítomných v nanokrystalu. Na povrchu nanokrystalů totiž existují povrchové stavy, do kterých se mohou zachycovat excitované nosiče náboje. Existuje řada typů těchto pastí, některé mohou sloužit jako kanály zářivé rekombinace, většina ale slouží jako kanály nezářivé rekombinace. Doba života těchto stavů je typicky dlouhá a excitované nosiče se do nich zachycují snadno. To znamená, že počet těchto pastí má velký vliv na řadu věcí jako intenzita luminiscence, absorpce, doba života excitovaného nosiče a podobně.

V této práci se věnujeme studiu dynamik optických vlastností různě vyžíhaných vzorků CdSe nanokrystalů, které jsou rovněž vytvořeny za rozdílných podmínek. K tomuto účelu nám slouží metody časově rozlišené laserové spektroskopie, konkrétně experiment typu excitace a sondování a měření pomocí rozmítací kamery. Díky těmto metodám můžeme změřit různé dynamiky vzorků a porovnat je s jinými vzorky vyžíhanými na jiné teploty.

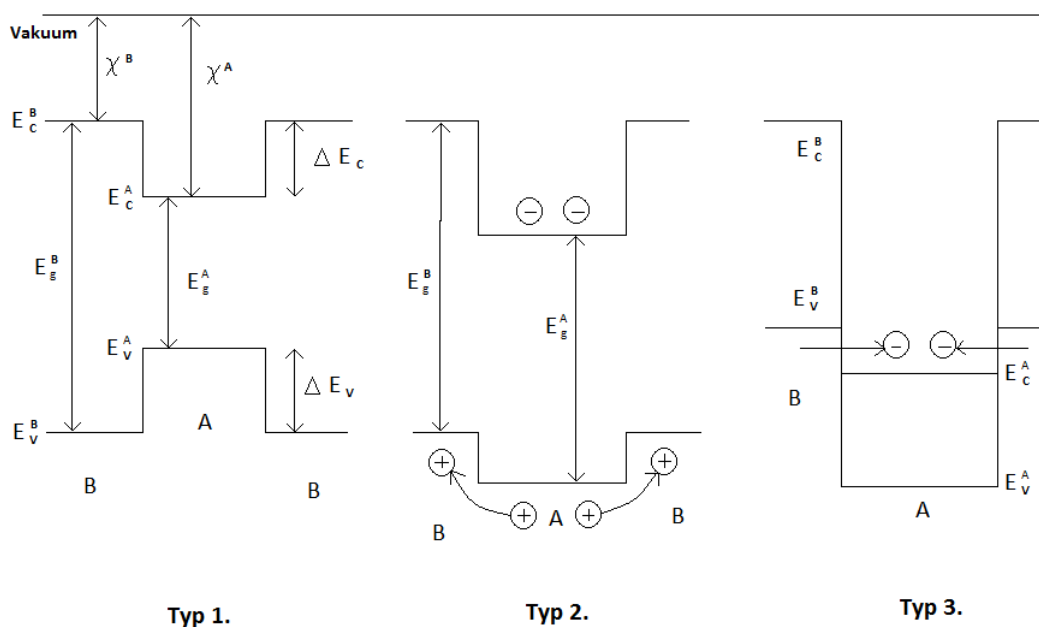
V teoretické části této práce se budeme věnovat popisu nanokrystalů s použitím jednoduché kvantové mechaniky. Dále uvedeme některé známé věci o CdSe nanokrystalech vyrostlých za pomoci CBD a stručně popíšeme výrobu takových filmů. Taktéž se budeme věnovat popisu a vysvětlení principů metod časově rozlišené laserové spektroskopie. V poslední kapitole již uvedeme výsledky této práce, měření časově integrované luminiscence a absorpce, výsledky měření metodou excitace a sondování a rozmítací kamery.

1. Polovodičové nanostruktury

1.1 Kvantové jámy

Nejjednodušší polovodičovou heterostrukturou je takzvaná kvantová jáma. Jde o vrstvu polovodičového materiálu obklopenou jiným polovodičem s různými polohami dna vodivostního pásu a vrcholu valenčního pásu. Jak přesně bude vypadat pásová struktura takového útvaru nám napoví Andersonovo pravidlo, které říká, že vakuové hladiny dvou různých polovodičů v heterostruktuře jsou v jedné hladině. Zavádí se takzvaná elektronová afinita χ , což není nic jiného než energetický rozdíl mezi dnem vodivostního pásu a vakuovou hladinou. Je to tedy energie, kterou musí obdržet elektron na dně vodivostního pásu, aby opustil polovodič. Pozor, elektronová afinita ve fyzice pevných látek není to samé jako elektronová afinita definovaná pro atomy a molekuly.

Existují tři základní druhy kvantových jam. Ty jsou zobrazeny na obrázku 1.



Obr. 1: Typy kvantových jam

Kvantová jáma 1. typu nastává, když dno vodivostního pásu kvantové vrstvy je níže než dno vodivostního pásu okolního materiálu a zároveň maximum valenčního pásu vrstvy je výše než maximum valenčního pásu okolního materiálu. Toto je nejběžnější typ kvantových jam. Excitované elektrony a díry se zdržují ve vrstvě, kde následně jednoduše rekombinují. Typickým příkladem jam tohoto typu je struktura AlGaAs/GaAs/AlGaAs.

Kvantové jámy 2. typu jsou jámy, kde minimum vodivostního pásu kvantové vrstvy je níže než minimum vodivostního pásu okolního polovodiče, zatímco ma-

ximum valenčního pásu vrstvy je níže než maximum valenčního pásu okolního polovodiče. To vede k tomu, že excitované díry difundují do okolního materiálu, zatímco excitované elektrony se zdržují ve vrstvě. To vede k prostorovému oddělení děr a elektronů tedy menšímu překryvu jejich vlnových funkcí a tedy k pomalejší rekombinaci.

Kvantové jámy 3. typu nastávají za stejných podmínek jako kvantové jámy 2. typu, ale navíc je dno vodivostního pásu vrstvy níže než maximum valenčního pásu okolního polovodiče (nebo naopak analogicky je maximum valenčního pásu vrstvy výše než dno vodivostního pásu okolního materiálu). To vede ke generaci volných nosičů náboje, děr nebo elektronů, bez jakékoliv excitace a taková struktura se chová částečně jako kov.

Již jsme zavedli elektronovou afinitu. K úplnému popisu kvantové jámy je ale potřeba více parametrů. Označme χ_A elektronovou afinitu kvantové vrstvy a χ_B elektronovou afinitu okolního materiálu. Z obrázku je zřejmé, že dobrým parametrem k popisu jámy by byl energetický rozdíl mezi dny vodivostních pásů. Takový parametr můžeme označit ΔE_C a nazveme ho odsazení neboli offset. Z obrázku je taktéž zřejmé, že

$$\Delta E_C = \chi_A - \chi_B. \quad (1.1)$$

Podobně můžeme zavést odsazení valenčních pásů ΔE_V . Označme E_g^A gap ve vrstvě a E_g^B gap v okolním materiálu. Z obrázku potom platí

$$\Delta E_V = E_g^B - E_g^A - \Delta E_C. \quad (1.2)$$

Nyní máme kvantovou jámu dobře definovanou. Pro ilustraci nyní dosadíme několik hodnot pro reálné heterostrukтуры.

Pro GaAs je elektronová afinita 4,07 eV. Pro $\text{Al}_{0,3}\text{Ga}_{0,7}\text{As}$ je elektronová afinita 3,74 eV. Rozdíl šířek zakázaných pásů (gapů) je 0,37 eV. Z toho vyplývá odsazení vodivostních pásů $\Delta E_C = 0,33$ eV a odsazení valenčních pásů $\Delta E_V = 0,04$ eV. Někdy se zavádí taktéž relativní část odsazení připadající na vodivostní pás jako $Q = \Delta E_C / \Delta E_g$, což v našem případě vychází $Q = 0,89$.

Často se kvantové jámy vytvářejí jako vícenásobné. Jednoduše se střídají vrstvy dvou typů polovodiče. Elektrony v takových strukturách mohou, v případě, že existuje překryv, tunelovat mezi jednotlivými kvantovými jámami. Taková struktura se potom nazývá supermřížka.

Krom základních tří typů existují také složitější druhy kvantových jam. Jde třeba o gradientní kvantovou jámu, kde změna mezi hladinami vodivostních a valenčních pásů je pozvolná. Tato struktura se často označuje zkratkou GRINCH - graded index separate confinement structure. Jámy a mřížky se také dají dělat ze stejného materiálu pomocí dopování. Strukturu potom tvoří vrstva dopovaná akceptory, vrstva intrinstické vodivosti a vrstva dopovaná donory a znovu akceptory atd. Takové struktury se někdy říká nipi struktura.

Při přípravě kvantových jam je třeba mít na paměti jednu důležitou věc. Pokud mají navazující materiály různou mřížkovou konstantu (stačí i velmi malé rozdíly řádově 0,3%) může vzniknout ve vrstvě mechanické napětí. Při překročení určité kritické tloušťky se toto napětí uvolní za vzniku krystalických poruch (hranová dislokace). Pokud ovšem toto napětí není relaxované, dochází k modifikaci pásové struktury. Toho se dá někdy využít při návrhu energetických struktur mikroelektronických součástek.

1.1.1 Nekonečná kvantová jáma

Při řešení úloh pohybu nosičů v nanostrukturách se typicky využívá aproximace obáلكové funkce, což je v podstatě zobecnění Blochova teorému. To je velmi podstatné zjednodušení problému, protože nám to dovoluje separovat potenciál na krystalickou část a část vzniklou změnou pásové struktury. To vede na řešení, které můžeme zapsat jako součin Blochovy funkce (což jsou v podstatě periodicky prodloužené atomové orbitály), která řeší krystalickou část potenciálu, a obáلكové funkce, která řeší pohyb v nanostruktuře nebo pohyb volné částice v případě objemového polovodiče. Matematicky to můžeme zapsat Schrödingerovou rovnicí takto

$$\hat{H}\psi(r) = (\hat{E}_k + V_{krystal} + V_{struktura})F_{n,k}(r)u_k(r) = (E_{n,k} + E_g)F_{n,k}(r)u_k(r). \quad (1.3)$$

Zde je $u_k(r)$ periodická Blochova funkce závislá na k -vektoru u dna vodivostního pásu a $F_{n,k}$ je obáلكová funkce, která může být závislá na nějakém diskrétním kvantovém čísle n nebo kvazispojitým indexu vlnového vektoru k (jako v případě volné částice) nebo případně na obojím. Takto zavedená aproximace obáلكové funkce platí pouze pro stavy u dna vodivostního pásu, ale pro naše účely to plně postačuje. Pro obecnější popis by bylo třeba uvažovat superpozici Blochových vln a obáلكová funkce v k -prostoru by sloužila jako Fourierovy amplitudy Blochových vln.

Nyní se tedy můžeme soustředit čistě na řešení obáلكové funkce při okrajových podmínkách definovaných typem heterostrukтуры. V případě kvantové jámy je to případ řešení pohybu částice v kvantové jámě. Začneme nejhrubší aproximací a to aproximací nekonečně hluboké jednodimezionální kvantové jámy. Schrödingerova rovnice má tvar

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} + V(x)\right)\psi(x) = E\psi(x), \quad (1.4)$$

kde m je efektivní hmotnost příslušné částice, $V(x) = 0$ pro $|x| \leq L/2$ a $V(x) = \infty$ pro $|x| \geq L/2$. Převědeme-li vše na jednu stranu rovnice a vhodně upravíme, dostaneme známou rovnici ve tvaru

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{2mE}{\hbar^2}\right)\psi(x) = \left(\frac{d^2}{dx^2} + k_x^2\right)\psi(x) = 0. \quad (1.5)$$

Toto je známá diferenciální rovnice harmonického oscilátoru a její řešení jsou harmonické vlny. Obecně můžeme tedy řešení napsat ve tvaru

$$\psi(x) = A\cos(k_x x) + B\sin(k_x x). \quad (1.6)$$

Je jasné, že vlnová funkce musí být nulová na okrajích nekonečné jámy, kde $x = \pm L/2$. Řešení této okrajové podmínky rozdělíme na případy, kdy $A = 0$ a $B = 0$.

V případě, že $A = 0$ musí být argument funkce \sin rovný násobkům π .

$$k_x \frac{L}{2} = N\pi \Rightarrow k_{x,N} = \frac{2\pi}{L}N \quad (1.7)$$

Podobně v případě, že $B = 0$ musí být argument funkce \cos rovný $N\pi + \pi/2$.

$$k_x \frac{L}{2} = N\pi - \pi/2 \Rightarrow k_{x,N} = \frac{\pi}{L}(2N - 1), \quad (1.8)$$

kde v obou případech platí $N = 1, 2, 3, \dots$. Protože v definici vlnového vektoru k_x vystupuje energie, můžeme jednoduše vyjádřit energii v závislosti na N .

$$E_N = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} N^2 \quad (1.9)$$

Pro úplnost ještě nanormujme příslušné vlnové funkce určením parametrů A a B .

$$1 = \int_{-L/2}^{L/2} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-L/2}^{L/2} |A|^2 \cos^2\left(\frac{\pi}{L}(2N - 1)x\right) dx = \frac{|A|^2 L}{2} \quad (1.10)$$

$$1 = \int_{-L/2}^{L/2} |\psi(x)|^2 dx = \int_{-L/2}^{L/2} |B|^2 \sin^2\left(\frac{\pi}{L}Nx\right) dx = \frac{|B|^2 L}{2} \quad (1.11)$$

$$A = B = \sqrt{\frac{2}{L}} \quad (1.12)$$

Reálné struktury jsou ale ve skutečnosti trojdimenzionální. V jedné dimenzi funguje kvantově-rozměrový jev, kdy se nosič náboje chová jako částice v jámě, ale v ostatních rozměrech se částice v kvantové vrstvě pohybuje jako volná částice. Tento fakt musíme do výsledného vztahu po energii také zahrnout. Řešení pohybu volné částice je samozřejmě také triviální, ale pro úplnost zde řešení naznačíme. Vycházíme ze Schrödingerovy rovnice ve dvou rozměrech (ve kterých se neprojeví kvantově-rozměrový jev) bez potenciálu

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{y,z}^2 \Phi(y, z) = E\Phi(y, z). \quad (1.13)$$

Jako návrh řešení je zde vhodnější komplexní exponenciála $\Phi(y, z) \propto e^{\pm i(k_y y + k_z z)}$. Jednoduchým dosazením a vyjádřením energie dostáváme

$$E_{k_y, k_z} = \frac{\hbar^2(k_y^2 + k_z^2)}{2m}. \quad (1.14)$$

Protože k -vektory jsou kvazispojité indexy, je také energie kvazispojitá a disperzní relace (závislost E na k) jsou paraboloidy.

Vztah pro celkovou energii částice v jámě je tedy

$$E_{N, k_y, k_z} = \frac{\hbar^2(k_y^2 + k_z^2)}{2m} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} N^2. \quad (1.15)$$

Celková energie tedy závisí na diskrétním indexu N a dvou kvazispojitých indexech. Disperzní relace mají tvar nad sebou postavených paraboloidů. Těmto paraboloidům se říká subpásky (subbands).

Zkusme nyní odvodit v naší hrubé aproximaci, na jakých frekvencích bude probíhat optická absorpce. Při excitaci elektronu do vodivostního pásu v kvantové jámě také musí přirozeně vzniknout díra ve valenčním pásu. Tato díra ale nemůže mít nulovou energii, protože se také chová jako kvantová částice a její energie bude kvantovaná stejně jako v případě elektronu. Kromě toho musíme také započítat

rozdíl mezi dnem vodivostního pásu a maximem valenčního pásu, zakázaný pás. Optická absorpce tedy bude probíhat na energiích

$$E_N = E_g^{QW} + E_N^e + E_N^h = E_g^{QW} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e L^2} N^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h L^2} N^2 = E_g^{QW} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{eh} L^2} N^2, \quad (1.16)$$

kde E_g^{QW} je velikost zakázaného pásu v kvantové jámě, m_e, m_h jsou efektivní hmotnosti nosičů a m_{eh} je takzvaná efektivní optická hmotnost, pro kterou evidentně platí

$$m_{eh}^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}. \quad (1.17)$$

Povšimněme si, že diskrétní index N je stejný u energie díry i u energie elektronu. To není náhoda a souvisí to s výběrovými pravidly pro přechovy v kvantové jámě, které dovolují pouze tyto přechody (tj. $\Delta N = 0$). V případě konečné kvantové jámy jsou navíc povolené přechody s $\Delta N = \text{sudé}$, ale překryv jejich vlnových funkcí je typicky malý a preferovány jsou pořád přechody $\Delta N = 0$.

V následujících kapitolách se samozřejmě budeme věnovat nanokrystalům, které na první pohled nemají moc společného s kvantovými jámami. Nanokrystaly jsou objekty, které pocítují kvantové omezení ve všech směrech. Neexistuje tam tedy žádný spojitý index. Skutečné nanokrystaly mají sférickou symetrii, ale v hrubém přiblížení můžeme takový objekt zkusit popsat jako trojdimenzionální kvantovou kostičku (jámu) s délkou strany L . Je hned vidět, že nejnižší excitovaný stav takové kostičky (nebudeme věc komplikovat zakázaným pásem a efektivními hmotnostmi) bude mít energii

$$E_{1,1,1} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2}, \quad (1.18)$$

což je kvalitativně blízko vztahu pro první excitovaný stav sféricky symetrické jámy

$$E_{1,0} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2}, \quad (1.19)$$

kde R je poloměr kvantové sférické jámy. Problém sféricky symetrického potenciálu a nanokrystalů vyřešíme podrobně později, ale je vhodné zmínit, že existuje nemalá podobnost mezi těmito objekty.

1.2 Nanokrystaly

Nanokrystaly jsou malé útvary krystalického materiálu, typicky sférického tvaru, rozptýleny v pevné matici, kapalině nebo volně naskládáné. Velikost takových nanokrystalů se běžně pohybuje mezi 3 až 10 nm. Říká se jim nanokrystaly, protože, přestože jsou to útvary složené pouze z řádově tisíců atomů, zachovávají si krystalovou strukturu a můžeme tedy částečně počítat s tím, že budou platit věci typu aproximace efektivních hmot. Tento předpoklad je velmi důležitý, protože nám dovoluje separovat potenciál na část krystalického potenciálu a potenciálu tvořeného tvarem samotného nanokrystalu. Při řešení problému částice v nanokrystalu potom můžeme použít jednoduché aproximace obáلكové funkce a soustředit se pouze na řešení sféricky symetrického potenciálu. Celkové řešení potom bude ve tvaru součinu Blochovy funkce (řešící krystalický potenciál) a obáلكové funkce řešící sféricky symetrický potenciál nanokrystalu. Je jasné, že tato aproximace má svá omezení a platí pouze pro velké nebo alespoň větší nanokrystaly. Objekty o velikosti několika stovek atomů se už dost dobře nedají považovat za krystaly a k řešení jejich elektronové struktury je třeba kvantově chemických výpočtů.

1.2.1 Řešení problému sféricky symetrického potenciálu

Uvažujme nyní pouze sféricky symetrický potenciál, který vypadá následovně

$$V(r) = \Theta(r - R)V_0, \quad (1.20)$$

kde r je radiální souřadnice (střed soustavy souřadné je ve středu nanokrystalu) a R je poloměr nanokrystalu. V této aproximaci částice necítí žádný potenciál uvnitř nanokrystalu a naopak cítí potenciál V_0 vně nanokrystalu. Reálné nanokrystaly jsou samozřejmě složitější. Odhlédneme-li od problému, že nemusí být přesně sférické, tak se na jejich povrchu mohou tvořit vrstvy oxidů, které dále modifikují potenciál V . Navíc jsme zde zanedbali krystalový potenciál pomocí aproximace obáلكové funkce, který je ve finále zodpovědný za existenci energetického gapu. Soustředme se tedy pouze na tento velmi zjednodušený případ a plnou vlnovou funkci napíšeme až na úplný závěr.

Z důvodů symetrie je evidentně výhodné pracovat ve sférických souřadnicích. Sférické souřadnice zavedeme následovně

$$x = r \sin\theta \cos\phi \quad (1.21)$$

$$y = r \sin\theta \sin\phi \quad (1.22)$$

$$z = r \cos\theta. \quad (1.23)$$

Dále je potřeba převést Laplaceův operátor do sférických souřadnic, což je technicky zdlouhavé. Napíši zde pouze výsledek.

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin\theta} \left[\frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \quad (1.24)$$

Schrödingerova rovnice tedy vypadá

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) - \frac{\hbar^2 \Lambda}{2mr^2} + V(r) \right] \psi(r, \theta, \phi) = E \psi(r, \theta, \phi), \quad (1.25)$$

kde operátor Λ zahrnuje veškeré závislosti na úhlech a má zjevně tvar

$$\Lambda = \frac{1}{\sin\theta} \left[\frac{\partial}{\partial\theta} \left(\sin\theta \frac{\partial}{\partial\theta} \right) + \frac{1}{\sin\theta} \frac{\partial^2}{\partial\phi^2} \right]. \quad (1.26)$$

Velká výhoda je, že můžeme evidentně provést separaci proměnných a řešit úhlovou část zvlášť. Z teorie momentu hybnosti navíc víme, že řešení úhlové části není nic jiného než kulové funkce, neboli sférické harmoniky Y_{lm} . Napišme tedy nyní řešení vlastního problému operátoru Λ .

$$\Lambda Y_{lm} = -l(l+1)Y_{lm} \quad (1.27)$$

To nám podstatně zjednodušilo Schrödingerovu rovnici a můžeme se nyní soustředit pouze na řešení radiální části. Máme tedy rovnici

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2mr^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2mr^2} + V(r) \right] R(r) Y_{l,m}(\theta, \phi) = E(r) Y_{l,m}(\theta, \phi). \quad (1.28)$$

Řešme tuto rovnici pro vnitřek nanokrystalu, tedy pro nulový potenciál a udělejme transformaci

$$\bar{r} = \frac{r}{r_0}, \quad (1.29)$$

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \frac{\partial \bar{r}}{\partial r} = \frac{1}{r_0} \frac{\partial}{\partial \bar{r}}. \quad (1.30)$$

Všechny tyto a následné kroky děláme proto, abychom dostali explicitně sférickou Besselovu rovnici a díky ní i vztah pro energii. Schrödingerova rovnice v nové proměnné a po vydělení kulových funkcí má tvar

$$\left[\bar{r}^2 \frac{\partial^2}{\partial \bar{r}^2} + 2\bar{r} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} + \frac{2Em\bar{r}^2 r_0^2}{\hbar^2} - l(l+1) \right] (\bar{r}) = 0. \quad (1.31)$$

Nyní stačí vhodně zvolit konstantu r_0 .

$$r_0 = \frac{\hbar}{\sqrt{2Em}} \quad (1.32)$$

Po dosazení dostáváme finální rovnici

$$\left[\bar{r}^2 \frac{\partial^2}{\partial \bar{r}^2} + 2\bar{r} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} + \bar{r}^2 - l(l+1) \right] (\bar{r}) = 0, \quad (1.33)$$

což není nic jiného než sférická Besselova rovnice. Její řešení jsou sférické Besselovy a Neumannovy funkce řádu l j_l , n_l . Fyzikální smysl zde mají pouze Besselova řešení, která se dají obecně zapsat jako

$$j_l(x) = (-x)^l \left(\frac{1}{x} \frac{d}{dx} \right)^l \frac{\sin(x)}{x}. \quad (1.34)$$

Pro případ nekonečně hluboké potenciálové jámy ($V_0 = \infty$) máme navíc okrajovou podmínku

$$j_l(R) = 0. \quad (1.35)$$

Tato podmínka bude evidentně splněna, pokud zvolíme argument Besselovy funkce jako

$$j_l(\bar{r}) = j_l\left(\chi_{nl} \frac{r}{R}\right), \quad (1.36)$$

kde χ_{nl} je n -tý kořen Besselovy funkce l -tého řádu. Navíc víme, že $\bar{r}r_0 = r$ a díky tomu dostáváme vztah

$$\chi_{nl} \frac{r}{R} = \frac{r}{\hbar} \sqrt{2mE_{nl}}, \quad (1.37)$$

který můžeme jednoduše přepsat na vztah pro energii

$$E_{nl} = \frac{\hbar^2}{2mR^2} \chi_{nl}^2. \quad (1.38)$$

Z definice sférické Besselovy funkce je pak zřejmé, že první kořen Besselovy funkce nultého řádu je π . Energie základního stavu částice v nekonečné sféricky symetrické jámě je tedy

$$E_{10} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mR^2}. \quad (1.39)$$

Pro zajímavost zde uvedu v tabulce hodnoty některých dalších kořenů sférických Besselových funkcí.

l	n=1	n=2	n=3
0	π	2π	3π
1	4,4493	7,725	10,904
2	5,764	9,095	12,323
3	6,988	10,417	13,698

Tabulka 1: Hodnoty kořenů sférických Besselových funkcí.

V případě, že bychom řešili konečnou sférickou jámu, okrajové podmínky by byly jiné. Vlnová funkce vně nanokrystalu už by nebyla nulová a okrajové podmínky by přešly na sešívací podmínky pro Besselovy funkce na rozhraní. Tento postup je technicky náročný a pro naše účely i zbytečný.

K popisu stavů máme tedy zavedeny dvě kvantová čísla n, l . V analogii s ne-relativistickou teorií atomu vodíku nazýváme tyto čísla hlavní a orbitalové. K nim přidáváme ještě magnetické kvantové číslo m , což je druhý index u příslušné kulové funkce. Energie stavu v naší aproximaci záleží na hlavním a orbitálním kvantovém čísle a magnetické kvantové číslo, které nabývá hodnot $0, \pm 1, \dots, \pm l$, popisuje pouze degeneraci stavu. Každý stav je tedy $(2l + 1)$ -krát degenerovaný. Opět analogicky s atomem vodíku toto číslo popisuje průmět orbitálního momentu hybnosti do kvantovací osy a tato degenerace se dá sejmut v magnetickém poli. Aby analogie s atomem vodíku byla kompletní zmiňme ještě, že tyto stavy se občas popisují písmeny s, p, d, f...

Ještě jeden důležitý rozdíl mezi konečně a nekonečně hlubokou sférickou kvantovou jámou, který je důležitý při přípravě nanokrystalů. Pokud je reálná kvantová jáma příliš mělká (tj. V_0 malé), nemusí existovat vázaný stav. Bez odvozování zde pouze napíšu podmínku existence alespoň jednoho vázaného stavu.

$$V_0 > \frac{\pi^2 \hbar^2}{8mR^2} \quad (1.40)$$

Pro úplnost zde udělejme krátký souhrn všech aproximací a kroků, které jsme provedli. Náš problém je sféricky symetrická nekonečná potenciálová jáma. Uvnitř jámy existuje krystalický potenciál. Krystalického potenciálu se zbavíme pomocí aproximace obálkové funkce, což není nic jiného než separace vlnové funkce na Blochovu funkci a obálku. Výslednou rovnici pro obálkovou funkci řešíme ve sférických souřadnicích. Tvar Laplaceova operátoru ve sférických souřadnicích nám dovoluje odseparovat radiální část a úhlovou část vlnové funkce. Úhlová část vlnové funkce není nic jiného než známé kulové funkce. Zjednodušenou rovnici pro radiální část vlnové funkce převedeme na sférickou Besselovu rovnici. Ta má dva typy lineárně nezávislých řešení a to sférické Besselovy funkce a Neumannovy funkce. Protože Neumannovy funkce divergují na počátku, nejsou součástí fyzikálně přijatelného řešení. Nyní jsme hotovi a můžeme napsat úplnou vlnovou funkci

$$\psi_{n,l,m}(\vec{r}) = j_l(\chi_{n,l} \frac{|r|}{R}) Y_{l,m}(\theta, \phi) u_c(\vec{r}) N_{n,l}, \quad (1.41)$$

kde $N_{n,l}$ je normovací faktor a u_c je Blochova funkce. V celém tomto postupu je drobný problém. Při zanedbání všech nedůležitých věcí jako konečná výška bariéry, relativistické efekty a podobné jsme neuvažovali jednu důležitou věc. Při excitaci elektronu do vodivostního pásu totiž vzniká kladně nabitá díra ve valenčním pásu. Nejenže tato díra má obvykle jinou efektivní hmotu než elektron a tedy i jinou energii základního stavu, ale také Coulombicky interaguje s elektronem. Tato Coulombická energie může být poměrně velká v případě malých nanokrystalů.

1.3 Hustota stavů

Pro optické vlastnosti polovodičových nanostruktur je hustota stavů veledůležitou veličinou. Je definována jako počet dovolených stavů pro vlastní hodnotu energie a tedy přímo souvisí se schopností materiálu/struktury absorbovat světlo určité vlnové délky. Hustota stavů objemových polovodičů je zpravidla složitější, protože musíme uvažovat reálnou pásovou strukturu. Pro naše účely ale plně postačuje uvažovat aproximaci parabolického vodivostního pásu (model téměř volných elektronů), což je oprávněná aproximace u dna vodivostního pásu. Matematická definice hustoty stavů je

$$g(E) = \sum_{\vec{k}} \delta(\hat{H}_k - E). \quad (1.42)$$

Zde je $g(E)$ hustota stavů, δ je Diracova distribuce a \hat{H}_k je hamiltonián.

1.3.1 Volná částice

V případě kvazispojitého spektra chceme přejít od sumy k integrálu přes k -prostor. Pro volnou částici u dna vodivostního pásu bude k -prostor zjevně trojdimenzionální, protože neexistuje omezení v žádném směru, tedy

$$g(E) = \sum_{\vec{k}} \delta(\hat{H}_k - E) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \delta\left(\frac{p^2}{2m} - E\right) = \int \frac{4\pi|k|^2 d|k|}{(2\pi)^3} \delta\left(\frac{\hbar^2|k|^2}{2m} - E\right), \quad (1.43)$$

kde v posledním kroku jsme přešli ke sférickým souřadnicím. Nyní využijeme jednoduché vlastnosti Diracovy distribuce a to, že platí

$$\delta(f(x)) = \frac{\delta(x - x_0)}{\left|\frac{df}{dx}(x_0)\right|}, \quad (1.44)$$

kde $f(x)$ je spojitě diferencovatelná funkce a x_0 je její kořen. Toto jednoduše aplikujeme na náš případ a dostáváme

$$g(E) = \int \frac{4\pi|k|^2 d|k|}{(2\pi)^3} \delta\left(\frac{\hbar^2|k|^2}{2m} - E\right) = \frac{4\pi}{(2\pi)^2} k \frac{m}{\hbar^2} = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2mE}. \quad (1.45)$$

Poslední rovnost jsme dostali kvůli podmínce, že v x_0 musí být kořen funkce f a tedy musí platit

$$|k| = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}. \quad (1.46)$$

Elektron má ale navíc také spin a počet volných stavů je tedy dvakrát větší.

$$g(E) = \frac{m}{\pi^2 \hbar^3} \sqrt{2mE} \quad (1.47)$$

1.3.2 Nekonečná kvantová jáma

V případě nekonečně hluboké kvantové jámy existuje prostorové omezení pro pohyb elektronu ve struktuře a pohyb je nyní pouze dvojrozměrný. To se promítne do hustoty stavů tak, že budeme integrovat pouze přes dvourozměrný fázový prostor. Explicitně

$$g(E) = \int \frac{d^2k}{(2\pi)^2} \delta\left(\frac{p^2}{2m} - E\right) = \int \frac{2\pi|k| d|k|}{(2\pi)^2} \delta\left(\frac{\hbar^2|k|^2}{2m} - E\right). \quad (1.48)$$

Nyní použijeme stejnou identitu jako v případě volné částice a rovnou vložíme tu dvojku od spinu.

$$g(E) = \int \frac{4\pi|k| d|k|}{(2\pi)^2} \delta\left(\frac{\hbar^2|k|^2}{2m} - E\right) = \frac{1}{\pi} \frac{m}{\hbar^2} = \frac{m}{2\pi \hbar^2} \quad (1.49)$$

Hustota stavů pro pohyb částice ve dvou rozměrech je tedy konstanta. Jak jsme již řekli, stavy v kvantové jámě popisujeme jedním diskretním indexem (popisující stav v jámě) a dvěma kvazispojitými indexy (popisující volný pohyb v

ostatních směrech, kde není omezení). Disperzní relace potom mají tvar na sebe naskládaných paraboloidů, kterým se říká subpásky. V našem výpočtu hustoty stavů jsme ale uvažovali pouze dvojrozměrný pohyb a stupeň volnosti plynoucí ze stavu v jámě jsme neuvažovali. To vede na to, že hustota stavů je mezi kvantovanými energiemi stavů jámy konstanta a mění se skokově na energetických hladinách kvantové jámy.

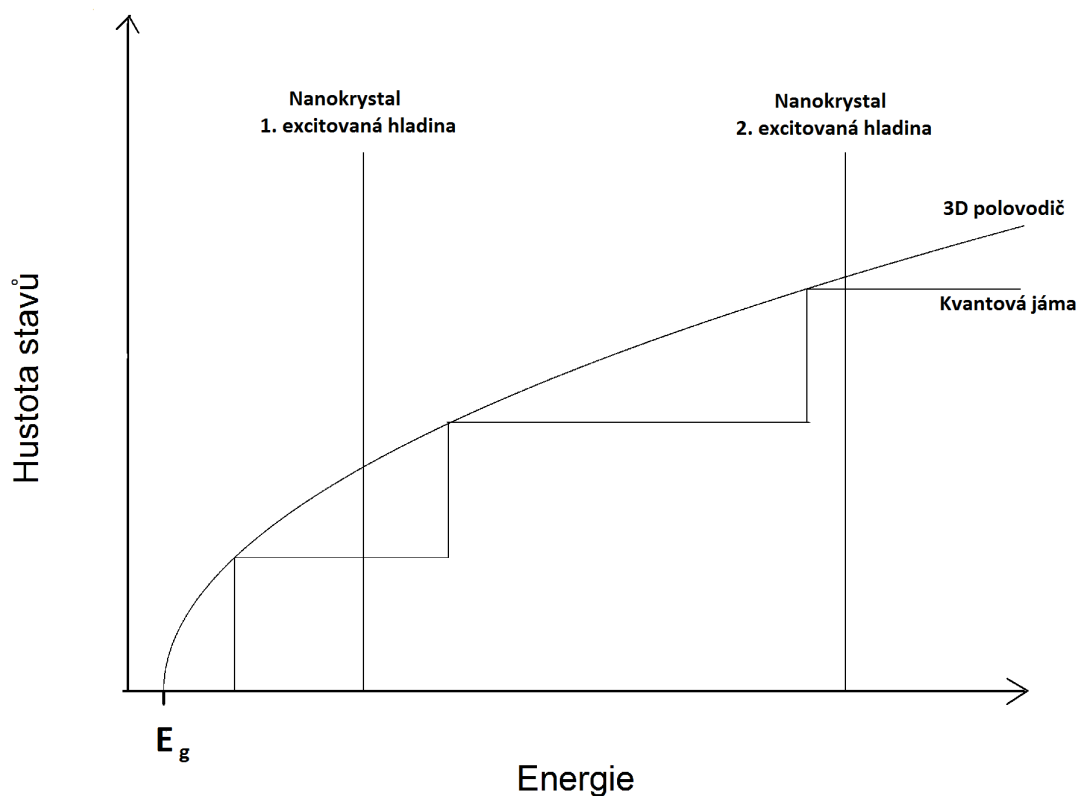
1.3.3 Nanokrystaly

V nanokrystalech samozřejmě neexistuje nic jako volný elektron. Všechny stavy jsou kvantovány a neexistuje žádný kvazispojitý index, přes který bychom mohli integrovat. Hustota stavů pro sférický nanokrystal má tedy tvar

$$g(E) = \sum_{n,l,m} \delta(E_{n,l,m} - E) = \sum_{n,l} (2l + 1) \delta(E_{n,l} - E), \quad (1.50)$$

kde m je magnetické kvantové číslo, na kterém energie nezávisí, a který pouze popisuje degeneraci. Hustota stavů nanokrystalů je tedy pouze sada delta funkcí.

Na začátku jsme řekli, že hustota stavů je klíčová veličina pro popis optických vlastností materiálu/struktury. S tím, jak velký vliv má prostorové omezení na tvar hustoty stavů, je jasné, že polovodičová nanostruktura má drasticky odlišné optické vlastnosti než objemový polovodič. Na obrázku 2 jsou graficky znázorněny hustoty stavů pro různé nanostruktury.



Obr. 2: Hustoty stavů polovodičových nanostruktur

1.4 Excitony v nanokrystalech

Jak jsme již řekli při excitaci elektronu do vodivostního pásu v nanokrystalu logicky vznikne kladně nabitá díra ve valenčním pásu. Díra a elektron se sebou coulombicky interagují a změny tedy excitační energii základního stavu nanokrystalu. Potenciální energie kladně nabité díry a záporně nabitého elektronu je dána Coulombovým vztahem

$$V_C = -\frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{e^2}{|r_e - r_h|}, \quad (1.51)$$

kde ϵ je permitivita a r_e , r_h je pozice elektronu resp. díry. Problém je, že díra i elektron jsou v našem případě popsány vlnovou funkcí. Můžeme si ale všimnout jedné věci a to je chování potenciálu v závislosti na vzdálenosti elektronu a díry. Víme, že energie stavu závisí jako $1/R^2$, kde R je poloměr nanokrystalu, zatímco coulombická energie škáluje jako $1/r_{eh} \propto 1/R$. Je tedy zřejmé, že pro malý nanokrytal bude coulombická energie zanedbatelná vůči energii plynoucí z kvantování stavu, přestože bude růst. Z tohoto důvodu dělíme nanokrystaly podle velikosti a podle významu kvantově-rozměrového jevu na nanokrystaly v režimu silného kvantově-rozměrového jevu a nanokrystaly v režimu slabého kvantově-rozměrového jevu.

1.4.1 Režim slabého kvantově-rozměrového jevu

Tato situace nastává, je-li poloměr nanokrystalu R několikanásobně větší, než Bohrov poloměr excitonu a_B v objemovém polovodiči. Bohrov poloměr excitonu se dá jednoduše spočítat opět analogií s atomem vodíku. To je zdlouhavé a proto zde napíšeme pouze výsledek

$$a_B = \frac{4\pi\epsilon\hbar^2}{m_r e^2}, \quad (1.52)$$

kde m_r je redukovaná efektivní hmota excitonu neboli $m_r^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$. Příklad: Bohrov poloměr volného excitonu v CdSe je zhruba 5,4 nm. Analogicky můžeme spočítat vazebnou energii E_X pro základní stav excitonu jako

$$E_X = \frac{m_r e^4}{2\hbar^2 \epsilon^2} = \frac{\hbar^2}{2m_r a_B^2}. \quad (1.53)$$

Protože je nanokrystal v tomto režimu řádově větší než Bohrov poloměr excitonu, vniklý elektron-děrový pár se může chovat jako téměř volný exciton. Pro excitační energii, neboli energii, kterou musí mít foton aby vytvořil v nanokrystalu exciton, dostáváme jednoduchý vztah

$$\hbar\omega = E_g + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_e R^2} + \frac{\hbar^2 \chi_{n,l}^2}{2m_h R^2} - \frac{E_X}{n_X^2}, \quad (1.54)$$

kde E_g je velikost gapu a $n_X = 1, 2, 3, \dots$ je číslo popisující stav excitonu v analogii s Rydbergovou formulí pro atom vodíku.

1.4.2 Režim silného kvantově-rozměrového jevu

Režim silného kvantově-rozměrového jevu nastává, když poloměr nanokrystalu je podstatně menší než Bohrov poloměr excitonu v daném materiálu. Je jasné, že poloměr nanokrystalu takto není omezen pouze shora, ale zároveň musíme požadovat, aby poloměr nanokrystalu byl podstatně větší než mřížková konstanta. Důvod proto jsme diskutovali na začátku této kapitoly, jednoduše je pro tento jednoduchý popis třeba platnosti aproximace efektivní hmoty, což platí pouze pro krystalické struktury. Pokud by byl nanokrystal příliš malý, nedala by se použít aproximace obáلكové funkce a elektronová struktura by se musela řešit kvantově-chemickými metodami.

Už jsme zmínili, že v tomto režimu je coulombická interakce menší než vliv kvantově-rozměrového jevu. V nejhrušším přiblížení bychom mohli coulombickou interakci i zanedbat. Problém je v tom, že v důsledku zvýšené lokalizace nosičů v nanokrystalu je zároveň i větší překryv vlnových funkcí a tedy i Coulombická interakce. Ta se tedy nedá úplně zanedbat ani v tomto případě. K řešení úlohy zahrnující coulombickou interakci a prostorové omezení se používá variační metoda a vede ke vztahu pro základní excitonový stav v nanokrystalu (Pelant, Valenta, 2010)

$$E_{10} = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_e R^2} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_h R^2} - 1,789 \frac{a_B}{R} E_X - 0,248 E_X. \quad (1.55)$$

Vliv na energii excitonových hladin má ještě takzvaná povrchová polarizace nanokrystalu. Reálný nanokrystal je obalen dielektrickým prostředím s permitivitou menší, než permitivita nanokrystalu. To vytváří přitažlivý potenciál, což vede k přesouvání nosičů náboje k povrchu nanokrystalu a jejich zachycení na povrchu (tzv. self-trapping). Tento efekt bývá zpravidla významnější pro díry. Protože soubor nanokrystalů má velký povrch, jsou tyto efekty zvláště významné. Povrchové stavy a jejich vlastnosti mají často rozhodující vliv na optické vlastnosti vzorku, například luminiscenci.

Ještě zmíníme na závěr terminologickou poznámku. Někteří autoři explicitně rozlišují výrazy elektron-děrový pár a exciton. Excitonem myslí volný exciton v rozměrovém polovodiči, zatímco elektron-děrovým párem myslí vázaný stav elektronu a díry ve struktuře s nějakým rozměrovým omezením. My jsme zde označovali jako volný exciton vázaný elektron-děrový pár v rozměrovém polovodiči a elektron-děrovému páru v nanokrystalu jsme říkali jednoduše exciton.

1.4.3 Režim středního kvantově-rozměrového jevu

Režim středního kvantově-rozměrového jevu je problém, protože coulombická energie je srovnatelná s energií kvantového omezení a nedá se tedy zanedbat, ale zároveň se nedá uvažovat model volného excitonu jako v případě režimu slabého kvantově-rozměrového jevu. V případech, kdy je efektivní hmotnost díry větší než efektivní hmotnost elektronu, lze systém popisovat pomocí Bornovy-Oppenheimerovy aproximace, kdy se řeší problém pohybu elektronu v nanokrystalu s nehybnou těžkou dírou uprostřed a pak pohyb díry ve vystředovaném poli elektronu. Pokud je efektivní hmotnost díry srovnatelná s efektivní hmotností elektronu, musí se takový případ řešit důsledně výpočtem. (Šimurda, 2006, s. 17)

1.5 Luminiscence nanokrystalů

Jelikož existuje celá řada polovodičových krystalických materiálů a mnoho metod přípravy nanokrystalů, nanokrystalů různých sloučenin se chovají různě a různě se chovají i nanokrystalů stejné sloučeniny ale připravené různými metodami. Z těchto důvodů není jednoduché najít jednotící prvky platící pro všechny sloučeniny a pro všechny metody přípravy nanokrystalů. Luminiscenční vlastnosti jsou velmi citlivé nejen na metodu přípravy příslušných nanokrystalů, ale také na podmínky při přípravě, například osvětlení. Přes všechny tyto obtíže ale existuje několik rysů, které mají všechny, nebo alespoň drtivá většina nanokrystalů společné.

1. Emisní spektrum je posunuto ke kratším vlnovým délkám vzhledem k objemovému polovodiči a posouvá se dále ke kratším vlnovým délkám se zmenšováním poloměru nanokrystalu.

2. Hranová emise je zvýrazněná oproti širokým emisním pásům objemových polovodičů.

3. Luminiscence je pozorovatelná i ve vyšších teplotách, často i za pokojové teploty.

4. Emisní i excitační spektra jsou nehomogenně rozšířena důsledkem různých tvarů a distribucí velikostí nanokrystalů v souboru. (Pelant, Valenta, 2010, s. 166)

Právě konečná distribuce velikostí nanokrystalů je někdy problém při zkoumání základních vlastností nanokrystalů a následně i při jejich aplikacích. Tvar a symetričnost distribuční funkce velikostí opět závisí na metodě přípravy. Přestože některé metody jsou schopny vyprodukovat nanokrystal s relativně úzkou distribuční funkcí, nikdy nebudou nanokrystal s přesně definovaným tvarem a velikostí. Jelikož poloha absorpční hrany závisí na velikosti nanokrystalů, je jasné, že spektrum souboru různě velkých nanokrystalů bude nehomogenně rozšířeno. Emisní spektrum potom vykazuje typické rysy nehomogenního rozšíření jako zužování spektra nebo vypalování spektrální díry.

1.6 Fononové úzké hrdlo

Fonony hrají důležitou roli při luminiscenci rozměrových polovodičů. Jelikož jsou disperzní relace vodivostního pásu kvazispojité v každém směru, elektron excitovaný nad dno vodivostního pásu (tzv. horký fotonosič) rychle chladne díky kaskádovité emisi energetických longitudinálních optických fononů (LO-fonony). Pokud je již rozdíl mezi energií fotonosiče a dnem vodivostního pásu menší než energie LO-fononu, dojde k emisi akustických fononů. Až když je elektron na dně vodivostního pásu, dojde k zářivé rekombinaci mezi dírou na vrcholu valenčního pásu a elektronem. Při zářivé rekombinaci se opět může projevit interakce s fonony a ta se projeví ve spektrech díky fononovým replikám excitonových čar. Obvykle se takové emisní čáry značí jako X pro čistě excitonovou rekombinaci, X-LO pro rekombinaci excitonu s vyzářením LO-fononu, X-2LO pro rekombinaci excitonu s vyzářením dvou LO-fononů atd.

Je jasné, že podobný mechanismus rychlého chladnutí vysoko excitovaných fotonosičů, je závislý na existenci kvazispojité disperzní relace alespoň v jednom směru. V malých nanokrystalech ale tento koncept nemůže fungovat, jelikož již neexistují pásy jako takové, ale pouze energetické hladiny mezi nimiž je energetický rozdíl typicky větší, než je energie longitudinálního optického fononu. Je jasné, že pořád mohou probíhat multifononové procesy, ale jelikož mezi hladinami v nanokrystalu nejsou žádné další reálné hladiny, jsou proto k dispozici pouze virtuální stavy a tyto procesy jsou silně potlačeny. Výsledkem by měla být několikanásobně snížená rychlost relaxace mezi excitovanými stavy v nanokrystalu. Tomuto efektu se říká fononové úzké hrdlo (phonon bottleneck).

Ve skutečnosti ovšem toto zřejmě neplatí nebo alespoň neplatí vždy. Někteří autoři existenci fononového úzkého hrdla pozorovali, jiní nepozorovali. Podle (Hsu, Lin, 2007) fotoluminiscenční spektra nanokrystalů ZnO různé velikosti při nízké teplotě (13 K) ukazují, že pro malé nanokrystal vyjmou fononové repliky emise excitonu, zatímco v práškovém ZnO jsou to výrazné emisní čáry. Kvalitativně se to dá vysvětlit tak, že pro malé nanokrystal je menší vzdálenost mezi dírou a elektronem a tedy i menší dipólový moment. To má za následek slabší interakci mezi dipólem excitonu a elektrickým polem indukovaným LO-fonony polární mřížky, což je nejběžnější mechanismus exciton-fononové interakce. (Pelant, Valenta, 2006, s.133)

Někteří autoři u jiných materiálů naopak pozorují zrychlování relaxace nosičů se zmenšováním poloměru nanokrystalů, což je v přímém rozporu s kvalitativní diskuzí, kterou jsme zde prováděli (Cooney, 2007). Konkrétně u kvantových tečkách CdSe pozorovali, že rychle relaxující díry (500 fs a méně) relaxují

ještě rychleji se zmenšováním poloměru nanoteček. Existuje několik možných mechanismů k vysvětlení neexistence fononového úzkého hrdla u některých nanokrystalů. Jedním z nich je například relaxace nosičů zprostředkovaná povrchovou pasivační slupkou (vibrace povrchů kvantové tečky) (Cooney, 2007). Dalším je speciální typ Augerova jevu, kdy vysoko excitovaný elektron může coulombovskou interakcí (která je silná u malých nanokrystalů) předat svoji energii díře, zatímco on sám deexcituje na první excitovanou hladinu. Díra je excitovaná na některou vyšší hladinu ve valenčním pásu, kde může jednodušejší termalizovat zase zpět na vrchol valenčního pásu. Termalizace děr je zde možná, protože typicky je efektivní hmota děr vyšší než elektronů a rozdíly mezi jejími hladinami jsou tedy menší a navíc je valenční pás degenerovaný. Vytváří se tak jakoby kvazispojitá cesta pro termalizaci díry za vyzáření kaskády fononů.

Stojí za zmínku ještě poznamenat, že kromě klasických fononů, které známe z rozměrových polovodičů, existují v nanokrystalech různé druhy nových módů fononů, které souvisí se sférickou symetrií nanokrystalu. Jde o vibrace samotného nanokrystalu, který se může například periodicky nafukovat a smršťovat a podobně.

2. Příprava a vlastnosti CdSe nanokrystalů

Nanokrystaly, nebo také kvantové tečky, mohou být realizovány celou řadou způsobů. Některé materiály se dají připravovat třeba jako nanokrystaly ve skleněné matrici. Jednoduše se roztaví silikátové sklo, do taveniny se přidá příslušný polovodič (třeba CdS) a tavenina se poté ochladí a během několika hodin vzniknou nanokrystaly pomocí difúze. Další techniky zahrnují růst z koloidních roztoků, vakuové depozice, růst v polymerní matrici, sol-gel techniku apod. Nás bude nejvíce zajímat růst nanokrystalů pomocí chemické depozice z roztoku neboli CBD (chemical bath deposition).

2.1 Chemická depozice CdSe nanokrystalů

Metoda chemické depozice je velmi stará a v principu velmi jednoduchá metoda růstu nanokrystalů. Díky své jednoduchosti nalézá uplatnění také v průmyslu, kde se používá pro růst vrstev CdSe v solárních článcích. Je vhodná pro růst dlouhých a tenkých vrstev. Nevýhodou ale často bývá poměrně široká distribuce velikostí nanokrystalů. Velmi zjednodušeně chemická depozice znamená, že se vanička naplní vhodným roztokem a poté se do ní vloží deska nebo sklíčko a na ní po určité době narostou nanokrystaly. Tato metoda je založena na reakci kadmiového komplexu kyseliny nitrilotrioctové (H_3NTA) se selenosíranem v zásaditém roztoku.” (Šimurda, 2006, s.21)

Nyní stručně popíšeme postup přípravy a chemické reakce při růstu nanokrystalů CdSe.

Zdrojem síranu bude sodíkový selenosulfát (Na_2SeSO_3). Ten vznikne ze siřičitanu sodného (Na_2SO_3) a práškového selenu. Práškový selen se nechá několik hodin rozpouštět za stálého míchání při teplotě asi $60^\circ C$ v siřičitanu sodném. Tím vzniká kýžený sodíkový selenosulfát.

Zdrojem kadmia bude síran kademnatý ($CdSO_4$). V roztoku figuruje ještě nitrilotriacetát draselný (K_3NTA) a voda (H_2O). Nitrilotriacetát draselný vzniká zase smícháním NTA , KOH a vody.

Nyní jsou dva možné růstové mechanismy. Tzv. nehydroxidový a hydroxidový. Při nehydroxidovém mechanismu růstu nedochází ke tvorbě hydroxidu kademnatého. Jaký mechanismus růstu bude probíhat závisí na podílu koncentrací komplexotvorného činidla (NTA) a kadmiových iontů ($R = NTA/Cd$).

Existuje kritický poměr koncentrací, který rozděluje oba typy růstu. Tento poměr je teplotně závislý. Pro menší poměr nastává růst hydroxidovým mechanismem a pro větší než kritický poměr nastává růst za asistence hydroxidu kademnatého. Filmy, vypěstované z roztoků s různými koncentracemi NTA a $CdSO_4$, se liší svými vlastnostmi, třeba velikostí nanokrystalů nebo absorpcí. Výsledkem růstu z roztoku s podkritickým poměrem koncentrací jsou difúzně odrážející filmy. Hydroxidový mechanismus vytváří vysoce odrazivé filmy s nanokrystaly o průměru asi 5 nm. (Šimurda, 2006, s.22)

2.1.1 Nehydroxidový mechanismus růstu CdSe nanokry- stalů

Samotné CdSe vzniká reakcemi mezi anionty HSe^- a ionty Cd^{2+} . Ty vznikají pomocí následujících dvou reakcí

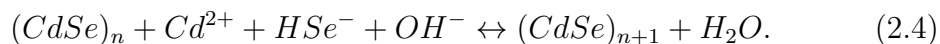


Takto vzniklé anionty HSe^- a kationty kadmia ve formě NTA komplexu spolu reagují za vzniku pevného CdSe. Mohou ale reagovat dvěma způsoby.

Jedak mohou reagovat pouze sami se sebou a OH^- aniontem za vzniku molekuly CdSe a vody



Tato reakce popisuje vznik nových zárodků CdSe nanokrytalů. Nebo mohou reagovat podobně už se vzniklým CdSe



Tato reakce popisuje rozšiřování již existujících nanokrytalů.

Kromě těchto dvou reakcí může velikost výsledných nanokrytalů ovlivňovat ještě agregace neboli splývání nanokrytalů



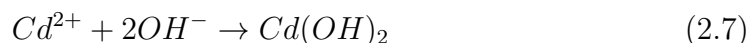
Termodynamicky nestabilní zárodky se rozpouštějí ve vodě opět za vzniku původních iontů



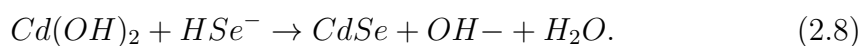
Jak jsme řekli, typický průměr nanokrytalů vyrostlých touto cestou je asi 16 nm.

2.1.2 Hydroxidový mechanismus růstu CdSe nanokry- stalů

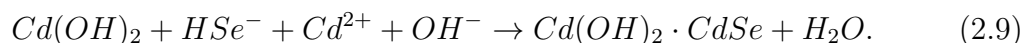
Pro hydroxidový mechanismus platí několik nových rovnic popisující reakce s hydroxidem kademnatým. V roztoku, kde probíhá primárně hydroxidový mechanismus růstu je vyšší koncentrace kadmia. To vede na to, že kadmiové ionty reagují navíc s hydroxidovými anionty za vzniku hydroxidu kademnatého.



Hydroxid kademnatý může reagovat s aniontem HSe^- za vzniku CdSe, aniontu H^- a vody



Navíc může k nukleaci CdSe docházet na molekulách hydroxidu kademnatého



Kromě toho je při depozici CdSe velmi důležité osvětlení roztoku. Osvětlení totiž vede k fotoelektrodepozici CdSe. (Šimurda, 2006, s.23)

Tento proces se dá shrnout zjednodušenou reakcí



Tato rovnice pro osvětlený roztok předvídá nárůst pH během růstu filmu, což je experimentálně ověřeno. (Šimurda, 2006, s.23)

S růstem intenzity osvětlení roste tedy i velikost vzniklých nanokrystalů.

2.2 Dynamiky excitovaných nosičů náboje

Nejdříve diskutujeme nosiče excitované vysoko nad zakázaný pás. To je pro nás důležité, neboť v experimentu excitujeme vlnovou délkou 400 nm, což je vysoko nad absorpční hranou. V minulosti existovala domněnka, že v nanokrystalech budou tyto nosiče obecně relaxovat velmi pomalu, protože vzdálenost mezi excitovanými hladinami je velká ve srovnání s energií LO fononů, která činí v CdSe 26 meV (Benisty, 1991). Tuto domněnku jsme diskutovali v kapitole 1 v sekci Fononové úzké hrdlo. Ukázalo se, že CdSe je právě takový materiál, jehož nanokrystaly fononové úzké hrdlo neprojevují. Naopak takové "horké" fotonosiče relaxují velmi rychle asi za 100 fs. (Woggon, 1996) Jako možné mechanismy proražení úzkého hrdla byly navrženy například akustické fonony respektive vibrace související se sférickou symetrií nanokrystalů. Další možností, která byla zkoumána na koloidních nanokrystalech CdSe (Woggon, 1996), je Augerovský mechanismus přenosu energie elektronu díře pomocí coulombovské interakce, která následně relaxuje výrazně snadněji. Tento mechanismus byl podpořen výsledky experimentů, kdy na povrch těchto nanokrystalů byly nanášeny chemikálie, které vážaly díru na povrch, a tím zeslabovaly coulombickou interakci mezi elektronem a dírou. To vedlo na prodloužení dob relaxace od zhruba 100 fs do několika pikosekund. Více o tomto druhu Augerovského mechanismu a akustických fononech v CdSe nanokrystalech například zde (B. Spann, 2014).

Dále je na řadě relaxace nosičů z nejnižší excitované hladiny. Ta je do značné míry složitá a důležitou úlohu zde hrají past'ové stavy uprostřed zakázaného pásu. Ty jsou typicky spojené s vlastnostmi povrchu nanokrystalu. Tyto past'ové stavy jsou spektrálně velmi široké a jejich příčinou může být řada věcí, například to mohou být tzv. kývavé vazby kadmia (dangling bonds), což není nic jiného než nesaturovaná kovalentní vazba, případně to mohou být lokální nehomogenity permitivity, ve které se může elektron nebo díra uchytit. Z hlediska luminiscence mohou tyto past'ové stavy sloužit jako kanál zářivé i nezářivé rekombinace. Některé děrové pasti dokonce pravděpodobně nemají s povrchem nic společného, o čemž se zmíníme později.

Časový průběh relaxace nosičů z nejnižší excitované hladiny je silně neexponenciální. Autoři práce (Klimov, 1999) ji rozdělují na tři oblasti: krátkou asi 1-2 ps relaxaci, střední oblast do zhruba 100 ps a pomalou relaxaci do asi 3 ns. Vícesložkovost je zde vysvětlena jako superpozice dynamik v nanokrystalech

různými typy povrchových pastí tedy různými relaxačními kinetikami. Dynamiky elektronů nejsou příliš silně ovlivněny velikostí nanokrystalů.

Relaxace děrových stavů naproti tomu probíhá velmi rychle zhruba během jedné pikosekundy. Zde je zajímavé, že rychlost relaxace u děr patrně nezávisí na stavu povrchů nanokrystalů, což bylo zjištěno porovnáváním dynamik koloidních CdSe nanokrystalů s různými povrchovými úpravami. To znamená, že děrové pastové stavy, které jsou zodpovědné za takto rychlou relaxaci, nesouvisí s povrchem a povrchovými defekty, ale jde spíše o vlastnost samotných nanokrystalů. Povaha takových děrových stavů je dosud nejasná. (Šimurda, 2006, s.30)

2.3 Vlastnosti jednotlivých nanokrystalů

Při našem měření se nebudeme zabývat vlastnostmi jednotlivých nanokrystalů, budeme vždy měřit velký soubor nanokrystalů najednou, což má za následek to, že vlastnosti jednotlivých nanokrystalů se do značné míry ztratí v důsledku poměrně široké distribuce velikostí a z toho plynoucího nehomogenního rozšíření nebo prostě velkým počtem nanokrystalů. Tyto vlastnosti jsou ovšem zajímavé a byla by škoda je zde nezmínit. Pro podrobnější přehled odkazuji například na (Šimurda, 2006), odkud zde čerpám.

Ukázalo se, že nanokrystaly připravené z koloidu, neluminiskují soustavně, ale procházejí stádii, kdy svítí a kdy nesvítí. Zároveň se ukázalo, že intenzita luminiscence, spektrum a doba doznívání se v čase mění. Tyto vlastnosti jsou s největší pravděpodobností důsledkem prostorového náboje v okolí nanokrystalu, který pomocí Starkova jevu modifikuje energetické hladiny v nanokrystalu a na jeho povrchu. Model předpokládá pastový stav, který průběžně migruje v energii a který zachytí elektron z excitovaného stavu nanokrystalu ve chvíli, kdy jsou v rezonanci. Tento elektron opět uvolní až se znovu dostanou do rezonance. Tato past tedy slouží jako kanál nezářivé rekombinace. Statistika časů, kdy nanokrystal nesvítí zřejmě nezávisí na teplotě a intenzitě excitace, což vede na domněnku, že jde o zachycení a uvolnění tunelováním. Navíc ještě i pokud nanokrystal svítí, nesvítí vždy stejně. Střídají se chvíle, kdy nanokrystal luminiskuje slabě s rychlou dobou doznívání a chvíle, kdy luminiskuje silně s pomalou dobou doznívání. V současné době je snaha toto blikání potlačit kvůli biologickým aplikacím. Více o blikání CdSe nanokrystalů a metod jeho potlačení a biologických aplikacích například zde (Edakkattauparambil S. Shibu, 2014) nebo zde (Aidi Zhang, 2013).

Posledním zajímavým jevem je takzvaná spektrální difuze luminiscence. Jde o změnu vlnové délky vyzařovaného světla v čase. I tento efekt je patrně způsoben prostorovým nábojem v okolí nanokrystalu, který prostřednictvím Starkova jevu ovlivňuje hladiny energie stavů nanokrystalu. (Türck, 2002)

2.4 Kolektivní jevy

Jsou-li nanokrystaly dostatečně blízko sebe, mohou se projevovat různé kolektivní jevy, které plynou z interakcí mezi jednotlivými nanokrystaly.

Uvažujme soubor nanokrystalů různých velikostí uspořádaných velmi blízko u sebe (cca 1 nm). Je-li malý nanokrystal excitován třeba do prvního excitovaného stavu, může excitovaný nosič předat svoji energii jinému nosiči v okolních na-

nanokrystalech. Tento druhý nanokrystal ale musí mít excitovanou hladinu, která je v rezonanci s energií obsazené excitované hladiny původního nanokrystalu. Typicky se tedy přenáší excitační energie z malých nanokrystalů na větší. Mikroskopicky je tento takzvaný Försterův přenos možný pomocí interakce mezi elektromagnetickými poli dipólů excitovaného donoru a neexcitovaného akceptoru. Tento mechanismus byl zjištěn u směsi nanokrystalů CdSe vzdálených od sebe právě zhruba 1,1 nm, kde docházelo ke změnám v doznívání luminiscence a jejímu červenému posunu. To znamená, že důsledkem tohoto jevu je to, že svítí především velké nanokrystaly ze souboru.

Jsou-li nanokrystaly ještě blíže u sebe, může docházet přímo k difuzi excitonů z malých nanokrystalů do velkých. Difuze excitonů nastává typicky pro vzdálenosti menší než 0,5 nm.

Charakteristické časy Försterova přenosu jsou 0,7 ns - 1,9 ns, ale výpočty ukazují, že teoreticky může dostahovat rychlosti až 40 ps (Crooker, 2002). Rozdíl mezi pozorovanými časy a teoretickou předpovědí způsobuje nejspíše to, že je malá pravděpodobnost, že budou vedle sebe posazené dva nanokrystaly s vhodnými hladinami v rezonanci.

Při uspořádávání nanokrystalů těsněji k sobě ztrácí absorpční spektra souboru charakter diskrétních hladin jednotlivých nanokrystalů, ale začínají vykazovat chování kolektivních delokalizovaných stavů. Děje se tak v analogii přechodu od diskrétních hladin atomů k pevným látkám a pásové struktuře.

Pro soubory malých nanokrystalů upořádaných těsně u sebe dochází ještě často k zesílení nelineárně optických koeficientů. Příčinou toho jsou efekty lokálního pole, kde pole v místě nanokrystalu je dáno součtem pole optické vlny a pole pocházejícího od ostatních polarizovaných nanokrystalů. Ve vzorku tam vznikají místa, kde je pole mnohem větší, než je pole laseru, a místa, kde není pole prakticky žádné. Toto vede často k velkému posílení nelineárních jevů typu Ramanův rozptyl, čtyřvlnové směšování, generování vyšších harmonických apod. (Šimurda, 2006, s. 31)

2.5 Vliv povrchu nanokrystalů

Vraťme se nyní k vlivu povrchu nanokrystalů na vlastnosti CdSe nanokrystalů.

Bylo ukázáno, že při osvitu vzorku ve vlhké atmosféře dochází k počátečnímu nárůstu účinnosti luminiscence. Po nějaké době ovšem dochází k pomalému poklesu intenzity luminiscence. Rychlost nárůstu a poklesu závisí především na velikosti nanokrystalů a na jejich povrchové úpravě. Tento jev byl přisouzen dvěma soupeřícím procesům. Jednak jde o fotooxidaci povrchu, která má za následek pokles účinnosti luminiscence, a druhým procesem je fotoindukovaná adsorpce vody, která pasivuje povrchvé pasti, které často slouží jako kanály nezářivé rekombinace.

Například v (Šimurda, Němec, 2004) autoři popisují až dvacetinásobné (!) zesílení účinnosti luminiscence při osvitu laserových světlem na 390 nm. Důvod je pravděpodobně opět mechanismus fotoindukovaného satureování povrchových pastí. Ty mohou být satureovány i jinak. Například lze nanokrystaly obalit vrstvou ZnSe nebo CdS, což také vede ke zvýšení účinnosti luminiscence.

Dále se ukazuje, že dodatečné úpravy nanokrystalických vzorků typu žíhání vedou k poškozování povrchu, což vede k zeslabení účinnosti luminiscence. Při

osvětlování takových vzorků ovšem dochází k opravování povrchu a opětovnému zvýšení účinnosti luminiscence.

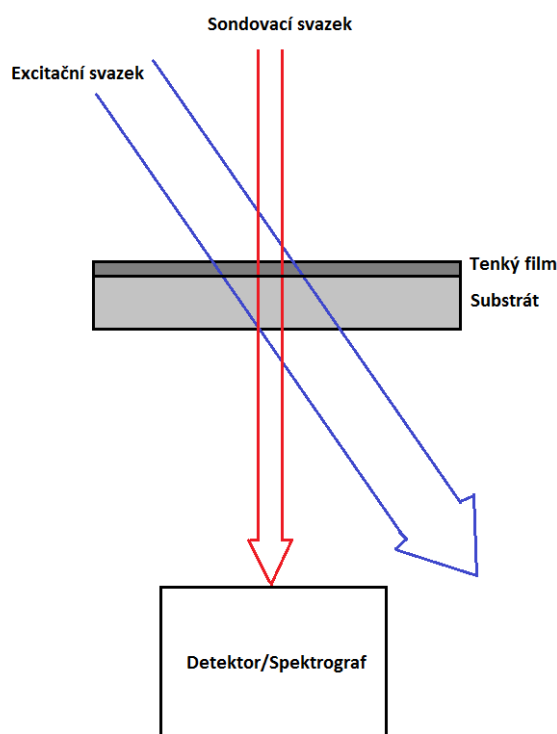
V (Šimurda, Němec, 2006) popisují autoři vliv amoniaku na vlastnosti Cd-Se nanokrystalů vyrostlých pomocí CBD. Zde byly vzorky ponořeny do roztoku amoniaku a vody. Tyto vzorky poté projevovali odlišné chování luminiscence a diferenciální propustnosti v okolí absorpční hrany. Například diferenciální propustnost zcela ztrácí spektrální závislost v blízkém okolí absorpční hrany. Autoři toto chování vysvětlují jako pasivaci křivých vazeb kadmia chemickou reakcí s amoniakem. Tyto kadmiové křivé vazby se typicky nacházejí kousek pod dnem vodivostního pásu a mají vliv na dynamiku nosičů na absorpční hraně.

3. Metody časově rozlišené laserové spektroskopie a experimentální uspořádání

V této části se budeme zabývat popisem použitých experimentálních metod časově rozlišené laserové spektroskopie. Podrobně rozebereme metodu excitace a sondování, její použití a omezení, a vysvětlíme základní principy fungování rozmítací kamery. Zároveň podrobněji popíšeme námi používaný laserový systém.

3.1 Metoda excitace a sondování

Metoda excitace a sondování, někdy nazývaná také metoda optické sondy nebo nejlépe vystihující anglický název pump and probe, je metoda typicky používaná pro měření stimulované emise ve vzorku a tedy určení velikosti koeficientu optického zisku, nebo ke studiu přechodné absorpce. Principem metody je měření zesílení (zeslabení) slabého zkušebního světelného svazku (sondy) procházejícího vzorkem, který je zároveň čerpaný jiným silnějším světelným paprskem (excitace). Na obrázku 3 je základní schéma experimentálního uspořádání.



Obr. 3: Základní experimentální uspořádání pro měření excitace a sondování

Nejdříve se nebudeme zabývat problémem časového rozlišení, pouze popíšeme

na jakém principu tato metoda funguje obecně. Předpokládejme, že sondovací svazek má intenzitu I_0 . V nepřítomnosti excitačního svazku má po průchodu sondovací svazek intenzitu I_{OFF} , pokud je excitační svazek přítomen, má sondovací svazek po průchodu intenzitu I_{ON} . Ať je $\alpha_0(\omega)$ absorpční koeficient vzorku v závislosti na frekvenci světla bez vnějších vlivů (bez přítomnosti excitačního svazku). Ten se někdy nazývá lineární absorpční koeficient. Za přítomnosti excitačního svazku se absorpční koeficient změní na hodnotu $\alpha_0(\omega) + \Delta\alpha(\omega)$ v důsledku nelineární absorpce způsobené excitačním paprskem. Sledovanou veličinou je takzvaná diferenciální propustnost $T_D(\omega)$ definovaná jako

$$T_D = \frac{I_{ON} - I_{OFF}}{I_{OFF}}. \quad (3.1)$$

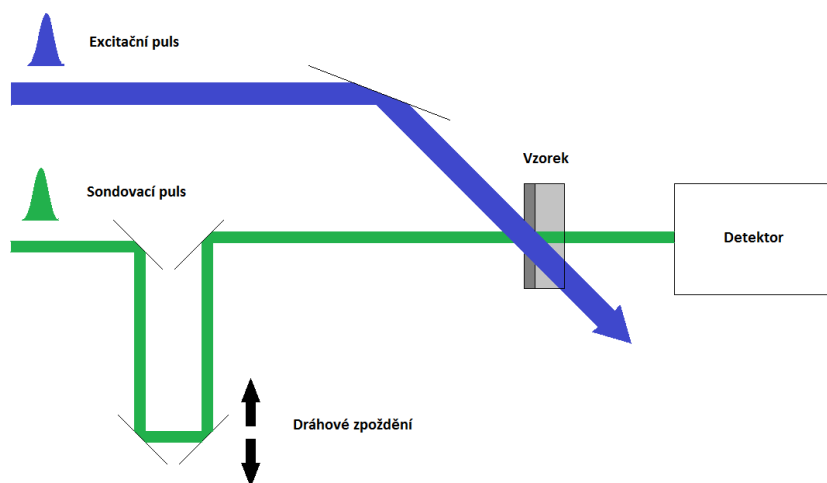
Tu můžeme jednoduše spočítat použitím Lambert-Beerova zákona (Pelant, Valenta, 2010). Změny reflektivity v důsledku nelineárních jevů typicky není nutné uvažovat.

$$T_D = \frac{I_0(\omega)e^{-(\alpha_0(\omega)+\Delta\alpha(\omega))d} - I_0(\omega)e^{-\alpha_0(\omega)d}}{I_0(\omega)e^{-\alpha_0(\omega)d}}, \quad (3.2)$$

$$T_D = e^{-\Delta\alpha(\omega)d} - 1, \quad (3.3)$$

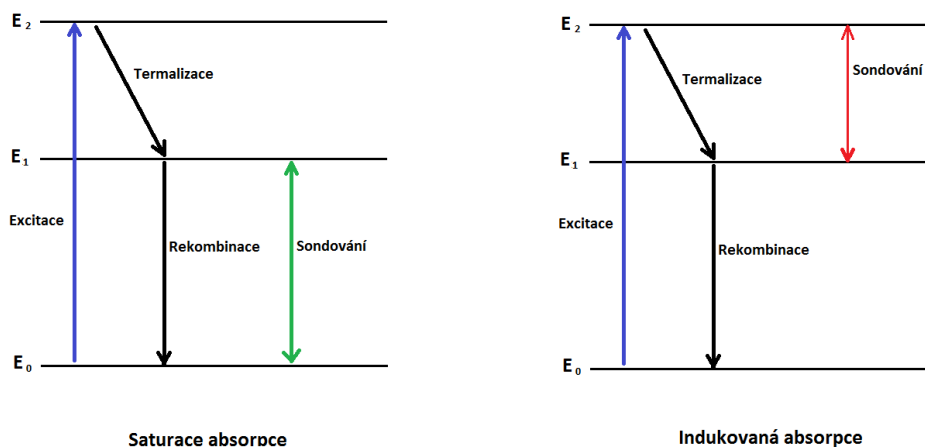
kde d je tloušťka vzorku.

Měněním vlnové délky sondovacího svazku můžeme takto změřit optický zisk, respektive spektrum optického zisku. To je jedno možné použití techniky excitace a sondování, které nám ale nepomůže s problémem časového rozlišení. Uvažujme nyní situaci, kdy oba svazky nejsou kontinuální ale pulzní. V takovém případě bude propustnost osvětlené části vzorku stejná jako neosvětlená, pokud bude dostatečná časová vzdálenost mezi excitačním a sondovacím pulsem. Pokud ale dopadne sondovací puls s malým časovým zpožděním za excitačním pulsem, bude propustnost vzorku ovlivněna rychlými procesy relaxace ve vzorku. Experimentální uspořádání takového časově rozlišeného experimentu je na obrázku 4.



Obr. 4: Časově rozlišená metoda excitace a sondování

Do cesty sondovacího nebo excitačního svazku se vloží zpožďovací dráha, která má za následek změnu časového zpoždění sondovacího pulsu za excitačním. Následně pozorujeme změnu diferenciální absorpce v závislosti na časovém zpoždění sondovacího a excitačního pulsu. To nám umožňuje velmi snadno zkoumat ultra-rychlé relaxační a rekombinační děje uvnitř vzorku.



Obr. 5: Jednoduchý tříhladinový systém

Uvažujme například jednoduchý tříhladinový systém vyobrazený na obrázku 5. Nejnižší hladina má energii $E_0 = 0$, prostřední E_1 a nejvyšší E_2 . Náš sondovací svazek bude naladěný na energii E_1 a excitační na energii E_2 . Pokud je vzorek neozářený excitačním pulsem, bude sondovací svazek silně absorbován, protože většina elektronů se nachází na nejnižší hladině a můžou tedy absorbovat procházející světlo excitací na hladinu E_1 .

Při dopadu silného excitačního pulsu ovšem bude množství elektronů vybuze-
no na hladinu E_2 , odkud velmi rychle termalizují na hladinu E_1 . Pokud v tu chvíli
dopadne na vzorek sondovací puls, bude pocítovat slabší absorpci způsobenou
menším počtem nosičů schopných absorbovat energii odpovídající vlnové délce
procházejícího světla. Z hladiny E_1 samozřejmě také nosiče padají do základního
stavu (reálně rekombinací s dírami), což se projeví zvýšením absorpce. Měněním
optické dráhy jednoho ze svazků můžeme proměřit změnu absorpce v čase. Me-
chanismus, který jsme zde zjednodušeně popsali, je v zásadě saturace absorpce.

Jinou možností je naladit sondovací svazek na rozdíl energií $E_2 - E_1$ a exci-
tační svazek na energii E_1 . Při dopadu sondovacího pulsu na neosvětlené místo
(v čase dost daleko od excitačního pulsu) nepocítí svazek téměř žádnou absorpci,
protože nejsou ve vzorku žádné nosiče, které by ho mohli absorbovat. Při
dopadu excitačního pulsu bude řada elektronů excitována na hladinu E_1 , od-
kud samozřejmě deexcitují zpět do základního stavu. Pokud ovšem v mezičase
dopadne sondovací puls, pocítí větší absorpci, protože ho budou schopny zčásti
absorbovat elektrony na hladině E_1 za excitace na hladinu E_2 . Vypadá to skoro
stejně jako v předchozím případě, ale nyní se absorpce přechodně zvyšuje, jde
tedy o indukovanou absorpci.

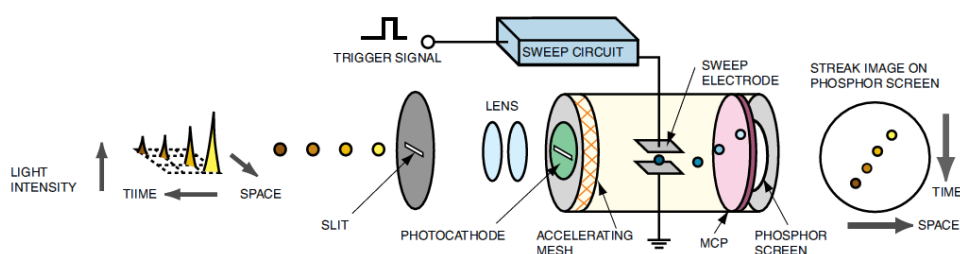
Zmíňme nyní některé praktické aspekty experimentálního uspořádání. Ty-
pickým zdrojem laserového záření pro takové experimenty je silný pulsní laser.
Část jeho záření se odštěpí a bude fungovat jako sondovací svazek. Je jasné, že
délka pulsu v čase v konečném důsledku je klíčová pro časové rozlišení metody.
Ke změně vlnové délky jednoho nebo obou svazků slouží nástroje nelineární opti-
ky, například nelineární krystal pro zdvojování frekvence nebo rovnou optický
parametrický oscilátor. Je vhodné nastavit excitační svazek tak, aby dopadal na
vzorek šikmo, zatímco sondovací svazek bude dopadat kolmo, aby prošlý nebo
odražený excitační svazek neprocházel do detektoru. Vzorek je buď samonosný
tenký film nebo tenká vrstva na průhledném substrátu. Obě plochy vzorku by
měly mít ideálně dobrou optickou kvalitu. Tloušťka vzorku by měla být dostatečně
malá, aby jednak byl dokonalý překryv excitačního a sondovacího svazku v exci-
tovaném objemu, ale hlavně aby excitační svazek mohl proniknout do hloubky za
relativně malých ztrát. To dovolí vytvořit relativně homogenní koncentraci no-
sičů. Z Lambert-Beerova zákona je tedy důležitý součin absorpčního koeficientu
a tloušťky vzorku $\alpha(\omega)d$. Pokud je absorpční koeficient malý, dovoluje nám to
pracovat s tlustšími vzorky.

Z hlediska homogenní koncentrace nosičů je také důležité, aby excitační svazek
měl výrazně větší stopu než sondovací svazek. Protože laserový svazek má gau-
sovský profil, intenzita světla excitačního svazku bude přibližně rovnoměrná pou-
ze kolem středu svazku, kam musíme zafokusovat sondovací svazek. Taktéž inten-
zita sondovacího svazku by měla být řádově menší než intenzita excitačního svaz-
ku. To je proto, aby sondovací svazek/puls samotný nebyl zdrojem nelineárních
efektů ve vzorku. Excitační svazek by měl být výrazně silnější než sondovací,
ale zase ne moc silný. To jednak abychom nepoškodili vzorek, ale hlavně aby se
zbytečně neprojevovaly efekty silného buzení, v případě nanokrystalů především
Augerova rekombinace. Tomu se můžeme vyhnout tím, že spočítáme střední počet
excitovaných nosičů na jeden nanokrystal v závislosti na intenzitě. Pokud bude
menší než jedna, Augerův jev se projevovat nebude. Jinou možností, v zásadě
jednodušší, je podívat se, zdali rychlost dozrívání závisí na intenzitě excitace.

Pokud nezávisí, není ve vzorku přítomna Augerova rekombinace.

3.2 Rozmítací (streak) kamera

Rozmítací kamera je výborným nástrojem pro měření kinetiky luminiscenčních dějů s velmi dobrým časovým rozlišením. Časové rozlišení takové rozmítací kamery dosahuje běžně rozlišení desítek až jednotek pikosekund. Její největší výhodou je to, že dokáže jednoduše a rychle získávat data nejen o časovém průběhu ultrarychlých luminiscenčních procesů, ale zároveň získává data i spektrálně rozlišená. Výsledkem takového měření je 2D mapa, kde na jedné ose je vlnová délka, a na druhé čas. První streak kamery začaly vznikat na počátku 70. let minulého století díky ultrarychlému vývoji pulsních laserů s pikosekundovými a femtosekundovými pulsy. Nyní krátce popíšeme, jak taková rozmítací kamera funguje. Schéma streak kamery je na obrázku 6 (Hamamatsu photonics, 2008).



Obr. 6: Princip fungování rozmítací kamery (Hamamatsu photonics, 2008)

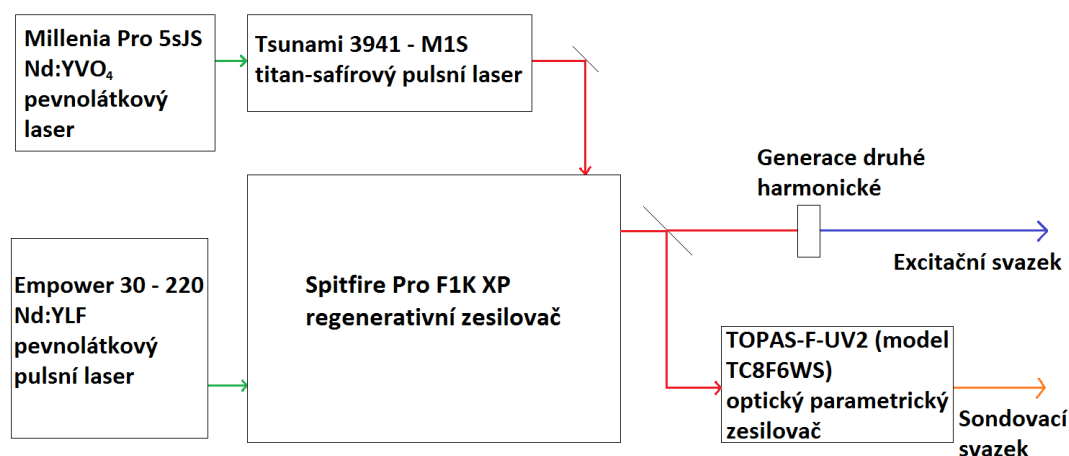
Měřený světelný puls prochází vstupní mechanickou štěrbínou a následně optickými prvky za štěrbínou. Poté dopadá na fotokatodu na čelní straně evakuované trubice. Dopadající záření z fotokatody pomocí fotoefektu vyrazí elektrony proporcionálně k intenzitě záření. Tyto elektronové pulsy jsou poté urychlovány v trubici urychlovacím napětím. Během jejich cesty trubicí se sepne rozmítací napětí na rozmítacích elektrodách, které je přiloženo kolmo na směr šíření elektronů. Toto napětí má lineární průběh, což znamená, že elektrony, které prolétají rozmítacím napětím v různý čas, budou také vychýleny tímto napětím o různé úhly ve vertikálním směru. Elektrony poté dopadají na mikrokanałovou destičku.

To je destička s mnoha tenkými skleněnými kapilárami s poloměry v řádu desítek mikrometrů a dlouhé asi milimetr. Vnitřní stěny těchto kapilár jsou pokryté materiálem emitujícím sekundární elektrony. Elektrony prolétající takovou kapilárou narážejí na stěny a tím vybudí množství dalších elektronů. Takto dochází až k desetitisícinásobnému zesílení elektronového signálu. Tyto elektrony poté dopadají na fosforescenční stínítko, kde jsou překonvertovány opět na světlo. Na fosforescenčním stínítku elektrony, které dopadly nejdřív, jsou lokalizovány v horní části a další jsou v pořadí v jakém přiletěly rozestety odshora dolů. Vertikální souřadnice na stínítku tak slouží jako časová osa. Zároveň intenzita světla buzeného fosforescenčním stínítkem je úměrná počtu dopadlých elektronů, který je zas úměrný intenzitě původního změřeného pulsu.

Protože vstupní štěrba je postavená v horizontálním směru, máme na fosforencenním stínítku také prostorové rozlišení dopadajícího světla v horizontální ose. Toho se využívá jednoduše tak, že před vstupní štěrbinu dáme spektrograf (mřížku), který nám do štěrbinu pošle různé vlnové délky v různých směrech. Tím zase dosáhneme spektrálního rozlišení. Nakonec stačí za fosforencenní stínítko namontovat CCD kameru a časově rozlišená spektra luminiscence jsou na světě.

3.3 Použitý laserový systém

Zdroj našeho laserového záření není jeden laser, ale je jich ve skutečnosti hned několik. Toto uspořádání je znázorněno na obrázku 7.



Obr. 7: Zdroje laserového záření

Základem tohoto systému je titan-safírový laser Tsunami 3941-M1S. Jedná se o komerční femtosekundový laser vyrobený firmou Spectra-Physics. Titan-safírové lasery se obecně pyšní velmi širokou spektrální laditelností a Tsunami je schopno svítit v rozsahu 690 - 1080 nm. Největší výkon je ovšem dosažen na hodnotě 800 nm. Regenerativní modová synchronizace tohoto titan-safírového laseru je realizována akustooptickým modulátorem.

Laser Tsunami má průměrný výkon 2 W na 800 nm s délkou pulsu zhruba 70 fs. Energie jednoho pulsu je asi 15 nJ a opakovací frekvence je 80 MHz. Tento laser také může fungovat v pikosekundové konfiguraci s pikosekundovými pulsy.

Tsunami je čerpán neodým-yttriovým laserem Millenia Pro 5sJS, jehož základem je krystal $Nd : YVO_4$. To je kontinuální laser s výkonem mezi 2 - 10 W. Sám je čerpán dvěma výkonnými diodami a laserování probíhá v infračervené oblasti. Frekvence pulsu obíhajícího v rezonátoru je zdvojnásobena pomocí efektu generace druhé harmonické v nelineárním krystalu LBO (LiB_3O_5).

Světlo z Tsunami poté přechází do regenerativního zesilovače Spitfire Pro F1K XP, který výrazně jednotlivé pulsy zesiluje za cenu snížení frekvence pulsů na 1 kHz. Regenerativní médium Spitfiru je opět titan-safírový krystal. Zachycování pulsů a jejich následné vypouštění z rezonátoru je kontrolováno Pockelsovými celami. Kvalitu průřezu svazku výrobci uvádějí pomocí parametru $M^2 < 1.35$, délka

pulsů v čase je menší než 120 fs a světlo je lineárně polarizováno v horizontální rovině. Spitfire je čerpán dalším laserem řady Empower.

Laser Empower 30-220 je $Nd : YLF$ pevnolátkový laser, který čerpá regenerativní zesilovač Spitfire. Vlnová délka výstupního svazku Empoweru je na 527 nm. Empower je Q-spínaný laser a pulsuje na frekvenci 1 kHz, což odpovídá opakovací frekvenci regenerativního zesilovače Spitfire, a energie jednoho pulsu dosahuje až 20 mJ. Čerpání $Nd : YLF$ krystalu je zařízeno diodovým laserem.

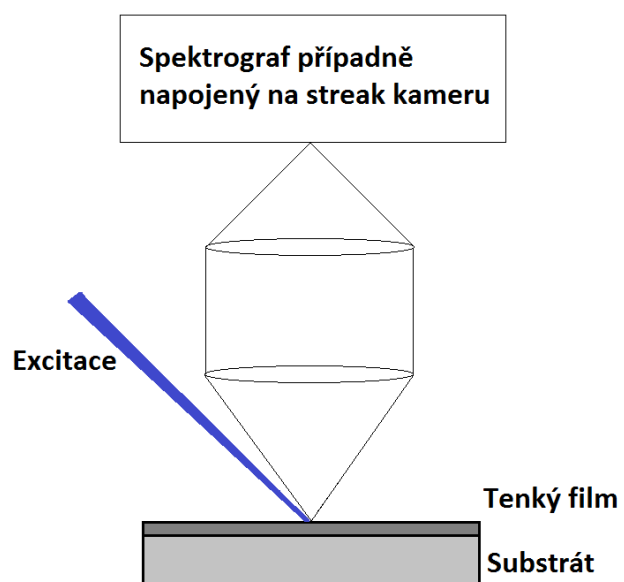
Náš hlavní svazek po výstupu ze Spitfiru dělíme děličem svazku. Prošlý svazek poté prochází nelineárním krystalem, kde dochází ke zdvojování frekvence a ten poté slouží jako excitační svazek. Odražený svazek poté směřuje do optického parametrického zesilovače TOPAS-F-UV2 (model TC8F6WS). Ten nám dovoluje dále ladit vlnovou délku laserového svazku v rozsahu 1150 nm - 2600 nm. Se sadou doplňků a nástavců pro generaci harmonických a mixování frekvencí nám ale dovoluje měnit vlnovou délku v rozsahu až 240 nm - 20 μm .

Více o titan-safírových laserech a parametrických oscilátorech (zesilovačích) například zde (Chlouba, 2012).

3.4 Uspořádání pro měření luminiscence

Experimentální uspořádání pro měření luminiscence je velmi jednoduché a prakticky stejné pro časově rozlišené a časově integrované měření. V případě měření kontinuálně buzené luminiscence slouží jako excitace kontinuální helium-kadmiový laser o výkonu 15,5 mW. Tento laser svítí na 442 nm (může svítit i na 325 nm v případě potřeby). Tento svazek je desetkrát zeslaben a fokusován na určité místo vzorku, kde dochází k excitaci a následně luminiscenci. Dvěma čočkami je luminiscence z tohoto místa zobrazena na vstupní štěrbinu spektrografu s CCD detektorem. V cestě je ještě filtr, který propouští pouze světlo s vlnovou délkou 450 nm a víc, aby se do spektrografu nedostávalo odražené či rozptýlené světlo z laseru.

V případě měření časově rozlišené luminiscence slouží jako excitace pulsní laserový svazek ze stejného laserového systému jako při měření excitace a sondování, tedy laserové světlo o vlnové délce 400 nm. Spektrograf převádí luminiscenci dále do rozmítací kamery Hamamatsu a poté na CCD detektor. Uspořádání pro měření luminiscence je zobrazeno na obrázku 8.



Obr. 8: Uspořádání pro měření luminiscence

4. Výsledky měření

Při našem měření jsme měli k dispozici sadu vzorků CdSe nanokrystalických filmů. Tyto filmy byly vyrostlé na skle a mají tloušťku asi 130 nm. Jedná se o dvě sady nazvané Y3 a Y6. Všechny vzorky jsou dvojdepozice, což znamená, že po dokončení růstu jedné vrstvy se vzorek znovu vloží do kádinky s roztokem a další vrstva nanokrystalického CdSe vyrostle na původní vrstvě. Vzorky Y6 jsou vyrostlé z roztoku s koncentracemi 66 mmol/l $CdSO_4$, 99 mmol/l K_3NTA a 47 mmol/l Na_2SeSO_3 . Vzorky Y3 byly vyrostlé z roztoku obohaceného kadmíem, což znamená, že koncentrace $CdSO_4$ byla 183 mmol/l, zatímco koncentrace ostatních komponent byla stejná. Růst probíhal na křemeném skle za pokojové teploty (23°C) 24 hodin s intenzitou osvětlení 20 mW/cm². Více o přípravě a vlastnostech CdSe nanokrystalických filmů z normálního roztoku zde (Němec, 2008) a z roztoku obohaceného kadmíem zde (Němec, 2006).

Tyto vzorky byly dále žíhány na různé teploty, což vedlo k posuvu jejich absorpčních hran a změně jejich dynamik. Žíhalo se na teploty zhruba 250 °C, 350 °C, 400 °C, 450 °C, 475 °C a 500 °C ve vzduchové atmosféře. Teplota se zvyšovala pozvolně rychlostí 10°C/min na určenou teplotu, kde se žíhalo 45 minut. Takto vyžíhané vzorky označujeme například Y3 T = 250, čímž myslíme vzorek Y3 vyžíhaný na teplotu 250 °C. Výše než 500 °C se nežíhalo, protože již dochází k vypařování materiálu. Vzorky označené jako T = 0 jsou nevyžíhané vzorky.

4.1 Časově integrovaná absorpce a luminiscence

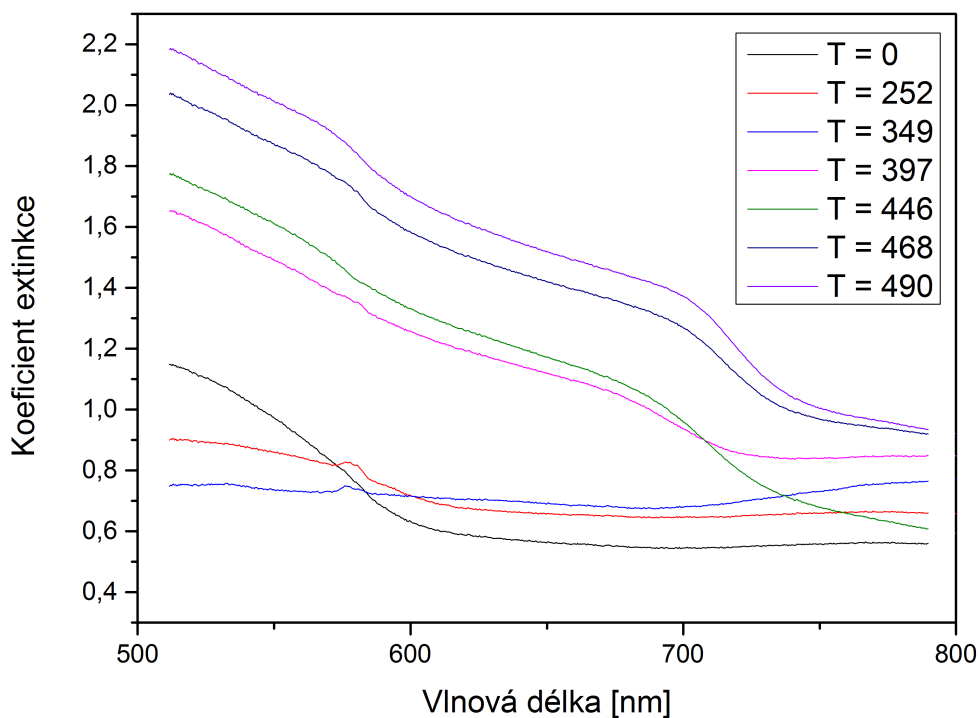
Nejdříve ukážeme výsledky měření propustnosti. Na obrázku 9 je závislost koeficientu extinkce na vlnové délce sady vzorků Y3 a na obrázku 10 je to samé pro sadu vzorků Y6.

Koeficient extinkce E zde definujeme takto

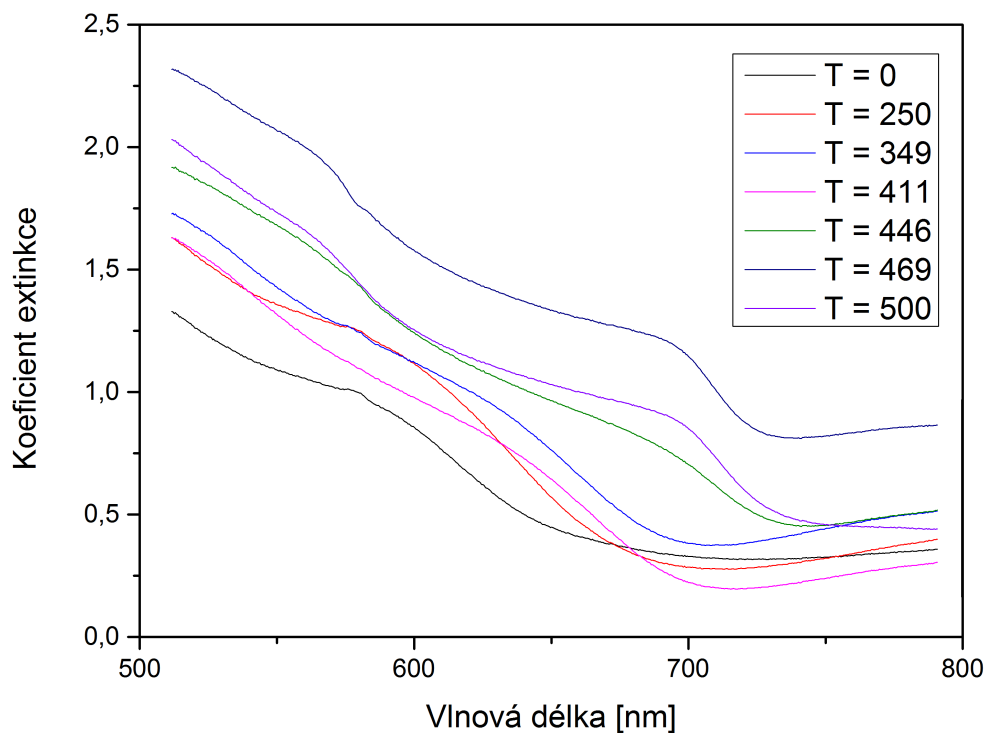
$$I(x) = I_0 e^{-E}. \quad (4.1)$$

Toto zde uvádíme, protože je třeba dát pozor na to, čím vlastně myslíme koeficient extinkce, protože zjevně není plně ustálená terminologie, zároveň koeficient extinkce není to samé jako extinkční koeficient. Námi změřený koeficient extinkce je koeficient extinkce pouze pro filmy CdSe nanokrystalů asi 130 nm tenké, vliv propustnosti skla je z výsledků odstraněn. Je třeba si všimnout, že koeficient extinkce je nenulový pro filmy v červené oblasti. To je způsobeno odrazivostí nanokrystalického filmu, rozptylem světla na nerovném povrchu nebo na větších klastrech nanokrystalů a to je hlavní důvod, proč zde zavádíme koeficient extinkce a ne jednoduše absorpční. Rozptyl světla nicméně nemá velký vliv na samotný tvar závislosti absorpce na vlnové délce, pouze na její hodnoty.

Protože jsou jednotlivé kvantové přechody nehomogenně rozšířeny, nevidíme na první pohled z absorpce (extinkce) přesnou energii těchto přechodů. Pokud spektra dvakrát zderivujeme, nalezneme pozice těchto přechodů jednoduše. Z obrázků vidíme trend, že absorpce (extinkce) se s teplotou žíhání zvyšuje a vlnová délka přechodů se posunuje k delším vlnovým délkám.



Obr. 9: Závislost koeficientu extinkce na vlnové délce sady vzorků Y3, excitace kontinuálním laserem na vlnové délce 442 nm a intenzita 160 kW/cm².

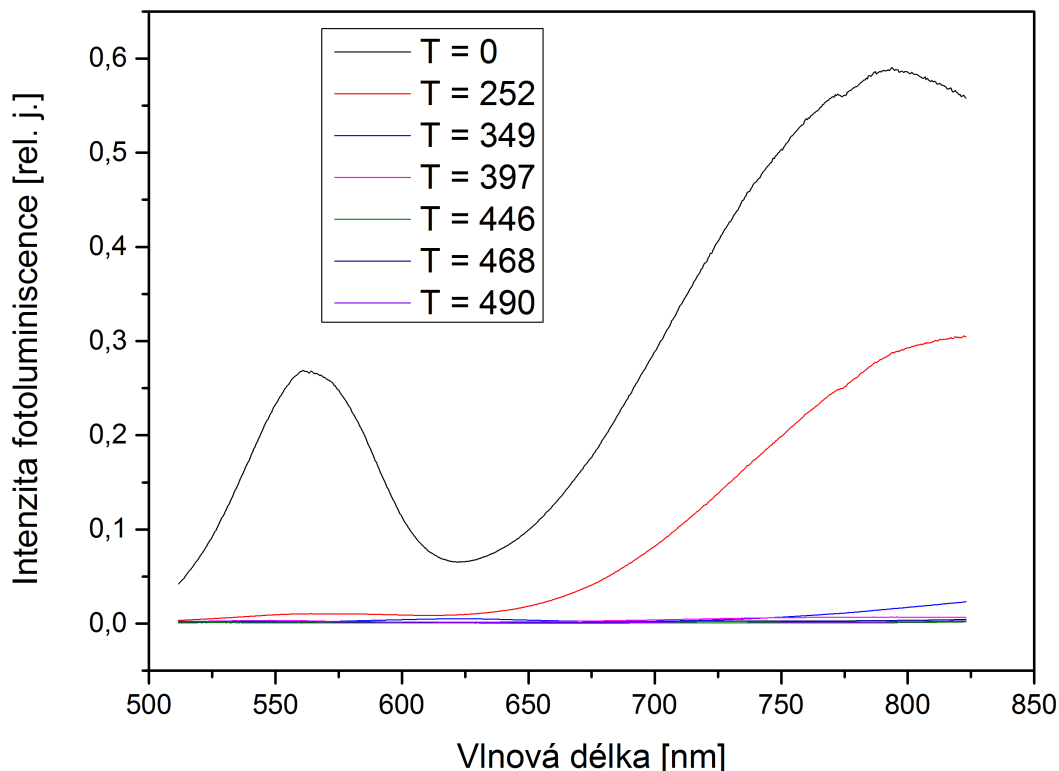


Obr. 10: Závislost koeficientu extinkce na vlnové délce sady vzorků Y6, excitace kontinuálním laserem na vlnové délce 442 nm a intenzita 160 kW/cm².

Výsledky měření časově integrované luminiscence jsou zajímavější. Kromě toho, že jsou již přímo vidět nehomogenně rozšířené píky jednotlivých přechodů,

vyskytuje se zde i zajímavý trend závislosti intenzity fotoluminiscence na teplotě žíhání.

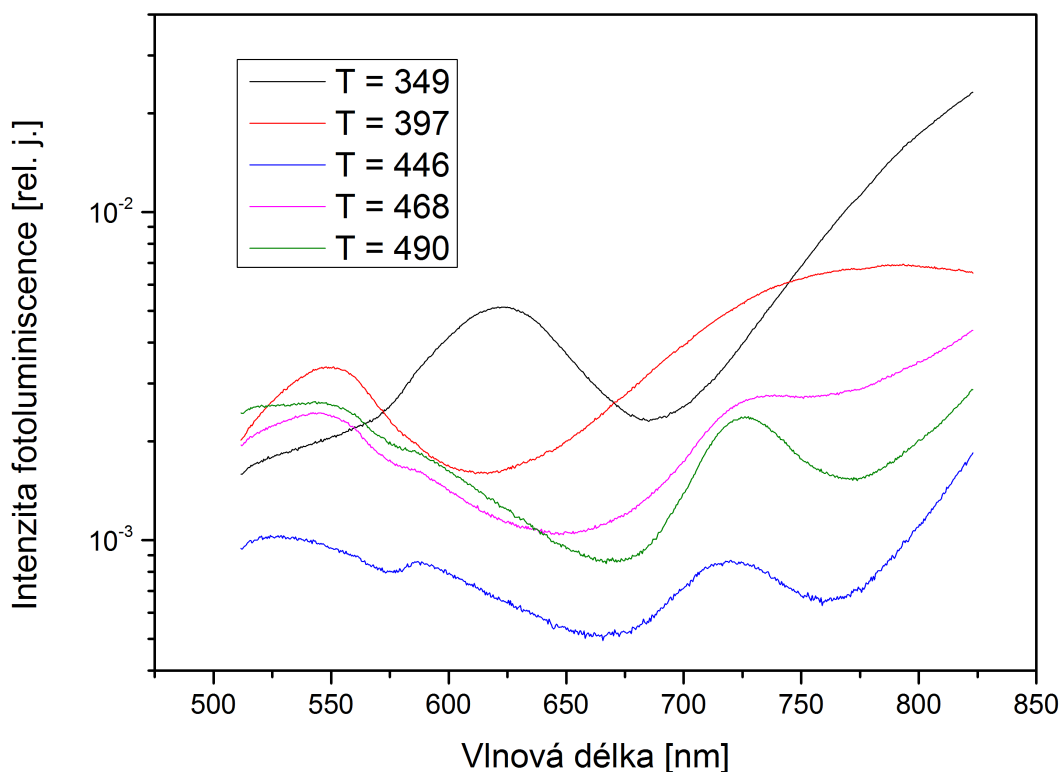
Excitovali jsme kontinuálním helium-kadmiovým laserem na vlnové délce 442 nm. Intenzita excitace v místě vzorku byla asi 160 kW/cm^2 . Na obrázku 11 jsou spektra fotoluminiscence sady vzorků Y3.



Obr. 11: Spektrum luminiscence vzorků Y3, excitace kontinuálním laserem na vlnové délce 442 nm a intenzita 160 kW/cm^2 . Je vidět luminiscenční pík prvního excitovaného přechodu a široký pík od pastových stavů.

Je na něm vidět, že s teplotou žíhání se fotoluminiscence velice rychle zeslabuje. Dále jsou vidět i nehomogenně rozšířené píky prvního přechodu v nanokrystalu pro nežíhaný vzorek a vzorek žíhaný na teplotu 252 °C . To jsou ty menší píky na vlnové délce asi 550 nm. Také je vidět mnohem silnější pík pocházející od hlubokých svítivých povrchových pastí na delších vlnových délkách. Tento pastový pás je také mnohem širší než relativně úzký pás vnitřních přechodů.

Na obrázku 12 jsou zobrazené spektra luminiscence vyžíhaných vzorků Y3 v logaritmickém měřítku.

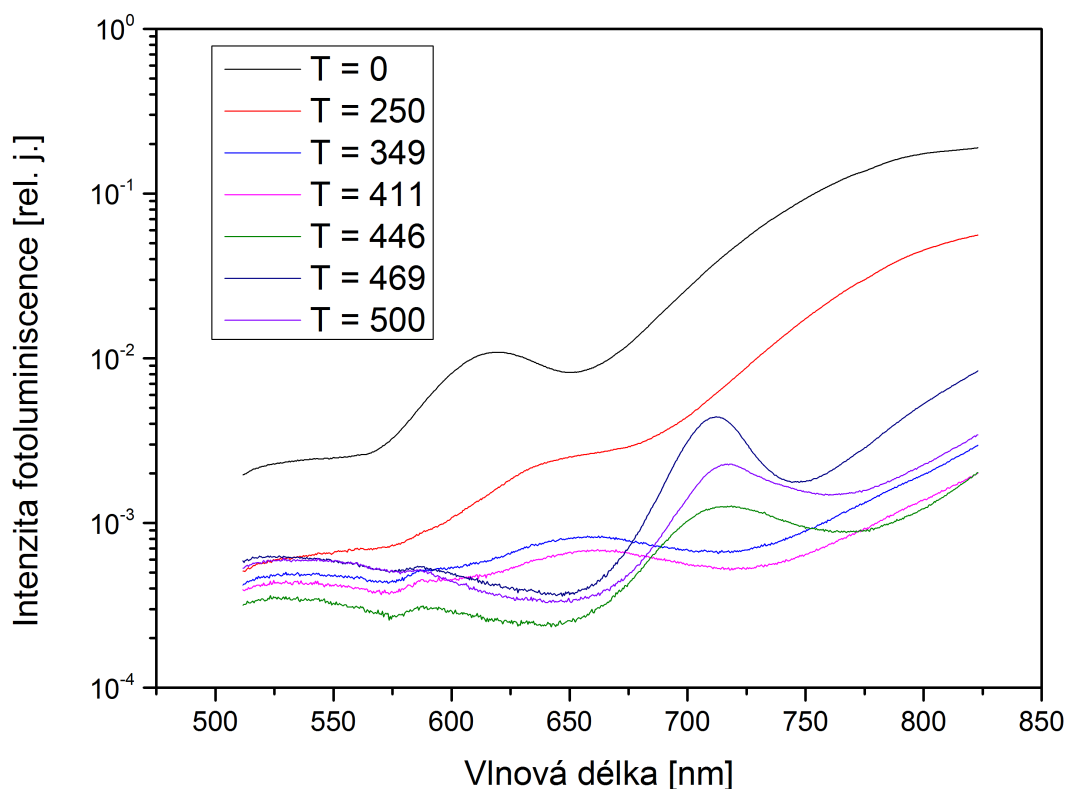


Obr. 12: Spektrum luminiscence vzorků Y3 v logaritmickém měřítku, excitace kontinuálním laserem na vlnové délce 442 nm a intenzita 160 kW/cm^2 . Je vidět luminiscence prvního excitovaného přechodu a pastových stavů. Zároveň je vidět posun maxima luminiscence excitovaného stavu směrem k delším vlnovým délkám pro vyšší teploty žíhání.

Je vidět, že s teplotou žíhání se pás vnitřních přechodů posunuje k delším vlnovým délkám, což odpovídá tomu, že při žíhání dochází k zvětšování nanokrystalů. Tyto pásy se potom již dost překrývají s pásy povrchových pastí. Krom těchto věcí jsou zde také vidět některé vyšší přechody z vyšších excitovaných hladin.

Je dobré si všimnout, že od teploty žíhání asi $450 \text{ }^\circ\text{C}$ se luminiscence naopak mírně zesiluje. To je důležitý trend, jemuž se budeme věnovat i později při diskuzi výsledků excitace a sondování.

Na obrázku 13 jsou zobrazené spektra luminiscence vzorků Y6 v logaritmickém měřítku.



Obr. 13: Spektrum luminiscence vzorků Y6 v logaritmickém měřítku, excitace kontinuálním laserem na vlnové délce 442 nm a intenzita 160 kW/cm². Je vidět luminiscence prvního excitovaného přechodu a pastových stavů. Zároveň je vidět posun maxima luminiscence excitovaného stavu směrem k delším vlnovým délkám pro vyšší teploty žíhání.

V tabulce 2 jsou polohy absorpční hrany, z ní vypočtené poloměry nanokrystalů a relativní intenzity luminiscence na absorpční hraně v závislosti na teplotě žíhání.

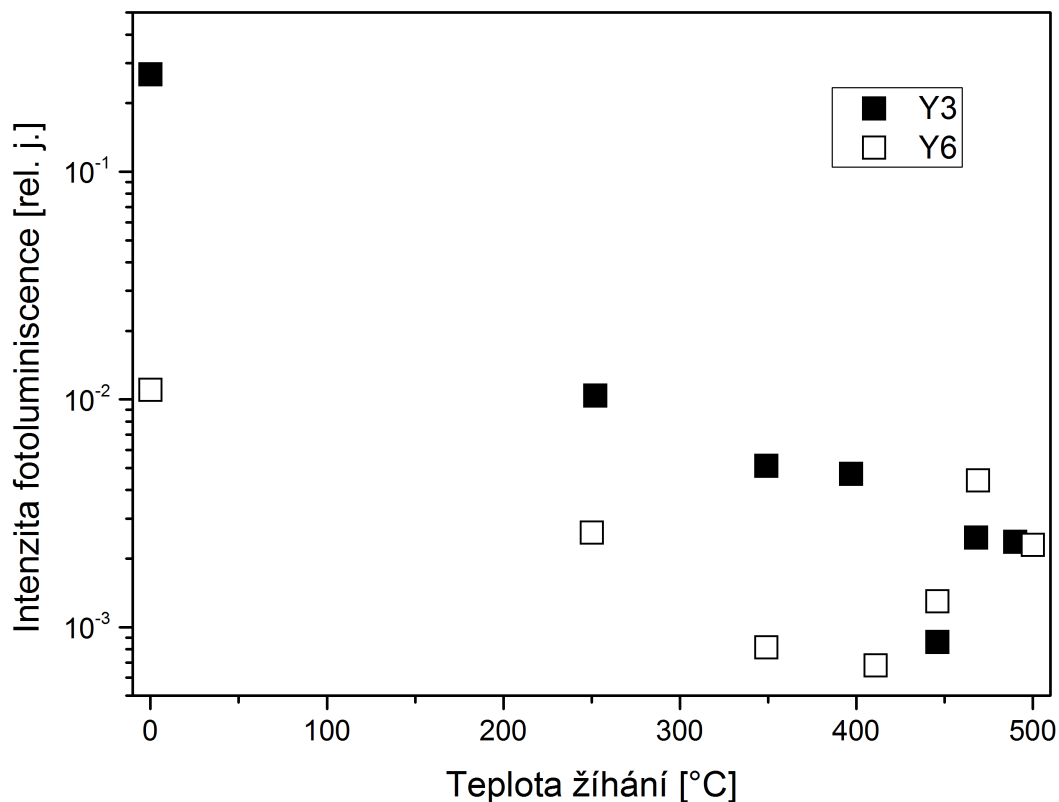
Sada Y3				Sada Y6			
T (°C)	Abs. hrana (nm)	R (nm)	I (rel.)	T (°C)	Abs. hrana (nm)	R (nm)	I (rel.)
0	561	2,4	0,27	0	593	2,8	0,011
252	561	2,4	0,01	250	606	2,9	0,0026
349	614	3,1	0,0051	349	637	3,5	0,0008
397	682	5,2	0,0047	411	642	3,6	0,0007
446	692	6	0,0009	446	694	6,2	0,0013
468	701	7,3	0,0025	469	697	6,7	0,0044
490	701	7,4	0,0024	500	696	6,5	0,0023

Tabulka 2: Poloha absorpční hrany, poloměr nanokrystalů R a intenzita luminiscence na absorpční hraně v závislosti na teplotě žíhání. Poloměr nanokrystalů byl určen pomocí vztahu (1.55)

Tyto vzorky taktéž vykazují trend zeslabování fotoluminiscence se zvyšováním teploty žíhání.

Na obrázku 14 je tento trend znázorněn. Jsou na něm závislosti intenzity

fotoluminiscenčního píku prvního vnitřního přechodu na teplotě žhání pro oba typy vzorků.

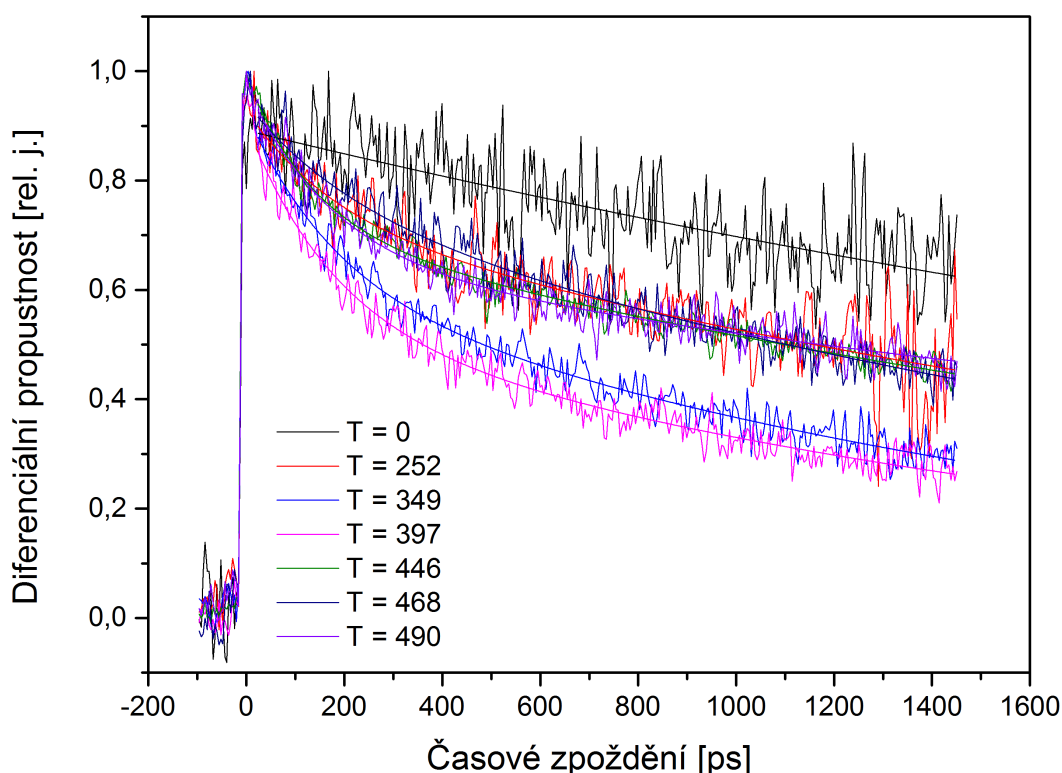


Obr. 14: Maximum intenzity luminiscence prvního excitovaného přechodu v závislosti na teplotě žhání, excitace kontinuálním laserem na vlnové délce 442 nm a intenzita 160 kW/cm^2 . Důležitý je trend rychlého zeslabování luminiscence se zvyšováním teploty žhání. Pro vysoké teploty žhání luminiscence začíná opět růst.

4.2 Časově rozlišená metoda excitace a sondování

Excitovali jsme na vlnové délce 400 nm a sondovali jsme na vlnové délce odpovídající energii prvního vnitřního přechodu nanokrystalu (absorpční hrana). Pulsy měly frekvenci 1 kHz a byly dlouhé asi 100 fs. Energie v jednom pulsu excitačního svazku je 16 nJ a 5 pJ pro sondovací svazek. To odpovídá excitační intenzitě asi 200 MW/cm² a intenzitě sondovacího svazku asi 0,8 MW/cm² v místě excitace vzorku. Tím splňujeme předpoklady, že sondovací svazek musí být řádově slabší než excitační. Zároveň je stopa sondovacího svazku v místě excitace vzorku mnohem menší (12 krát menší plocha) než excitačního svazku a oba svazky mají gaussovský tvar (TEM₀₀).

Na obrázku 15 jsou normované výsledky měření excitace a sondování sady vzorků Y3.

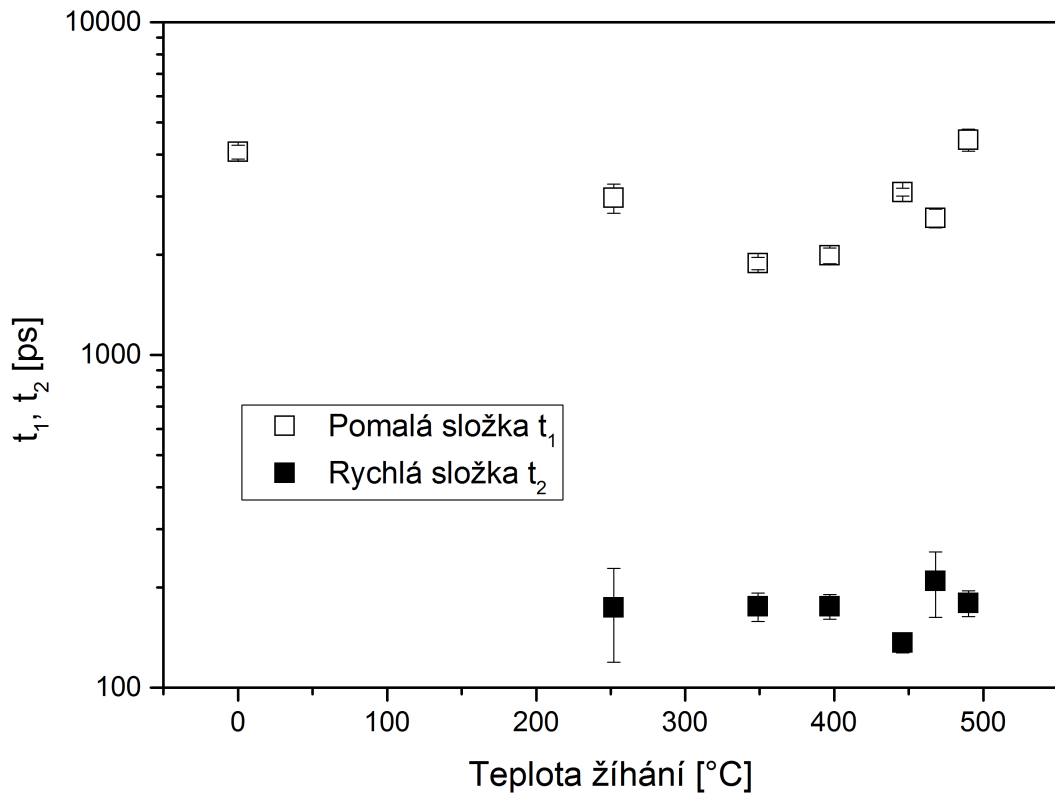


Obr. 15: Měření metodou excitace a sondování vzorků Y3. Excitace pulsním laserem na vlnové délce 400 nm s intenzitou 200 MW/cm². Sondovací svazek byl naladěn na energii absorpční hrany. Fitovací křivky jsou dvojeexponenciální funkce. Křivky jsou normované na jedničku.

Tyto křivky jsou nafitovány dvojitou exponenciálou asi 20 ps od maxima (aby se náhodou neprojevoval Augerův jev). Pro ujasnění zde uvádím fitovací formuli.

$$f(t) = A_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + A_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (4.2)$$

Tyto závislosti odhalily zajímavou věc. Nežíhaný vzorek Y3 má monoexponenciální charakter dozívání v řádu nanosekund, ale ostatní vyžíhané vzorky projevují přítomnost další rychlé složky v řádu stovek pikosekund. Tyto nafitované parametry v závislosti na teplotě žíhání jsou vidět na obrázku 16.

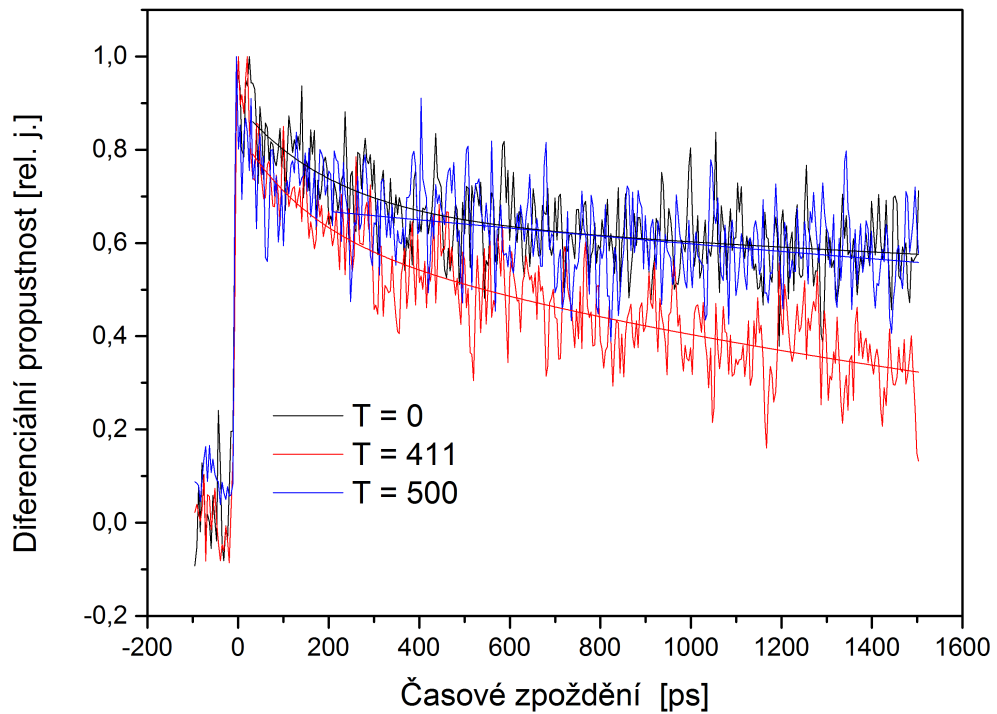


Obr. 16: Parametry doznívání t_1 , t_2 vzorků Y3 z měření excitace a sondování. Excitace pulsním laserem na vlnové délce 400 nm s intenzitou 200 MW/cm². Sondovací svazek byl naladěn na energii absorpční hrany. Trend pomalé složky t_1 je podobný závislosti intenzity časově integrované luminiscence na teplotě žíhání. Rychlá složka t_2 se nezdá být silně závislá na teplotě žíhání.

Uvedené chyby jsou statistické vyplývající z fitování. Je vidět, že pomalá složka skoro přesně kopíruje trend závislosti intenzity časově integrované luminiscence na teplotě žíhání. Naopak rychlá složka v řádu asi 200 ps nevykazuje silnou závislost na teplotě žíhání.

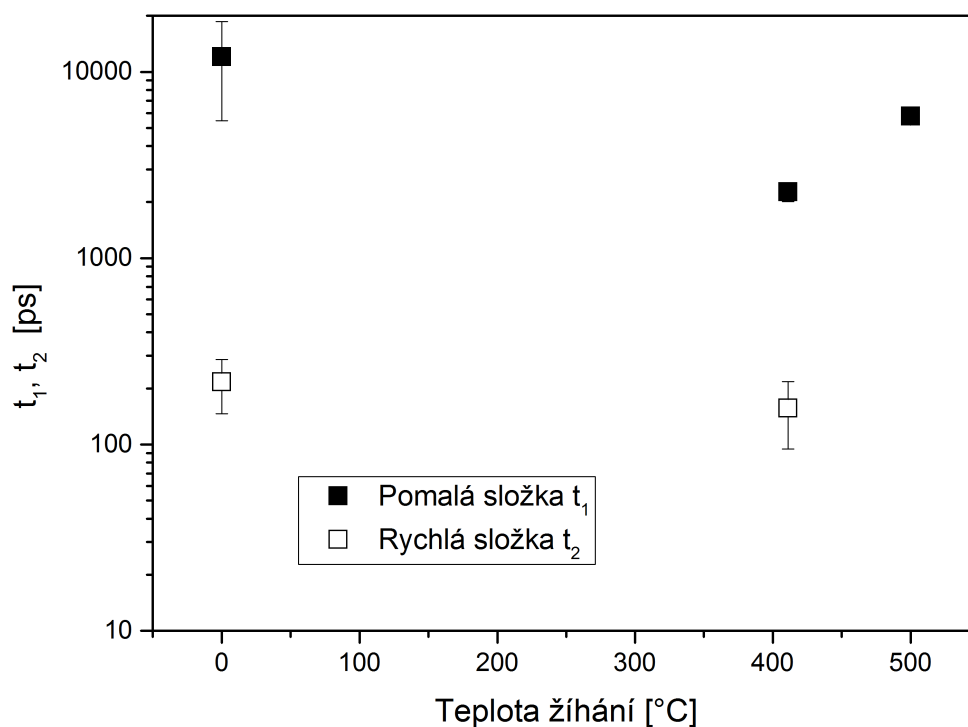
Obdobé měření jsme prováděli pro několik vzorků Y6. Tato měření jsou na obrázku 17.

V tomto případě jsme také fitovali doznívání pomocí dvouexponenciální funkce. Nafitované parametry jsou na obrázku 18.



Obr. 17: Měření metodou excitace a sondování vzorků Y6. Excitace pulsním laserem na vlnové délce 400 nm s intenzitou 200 MW/cm^2 . Sondovací svazek byl naladěn na energii absorpční hrany. Fitovací křivky jsou dvojexponenciální funkce. Křivky jsou normované na jedničku.

Zde je naopak přítomna rychlá složka i u nevyžíhaného vzorku, naopak chybí u vzorku vyžíhaného na nejvyšší teplotu $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Charakter závislosti pomalé složky na teplotě žíhání se zdá totožný jako v případě vzorků Y3, nicméně ze tří hodnot je těžké to potvrdit. Zároveň chyba dlouhé složky u nevyžíhaného vzorku je značná (asi 50%).



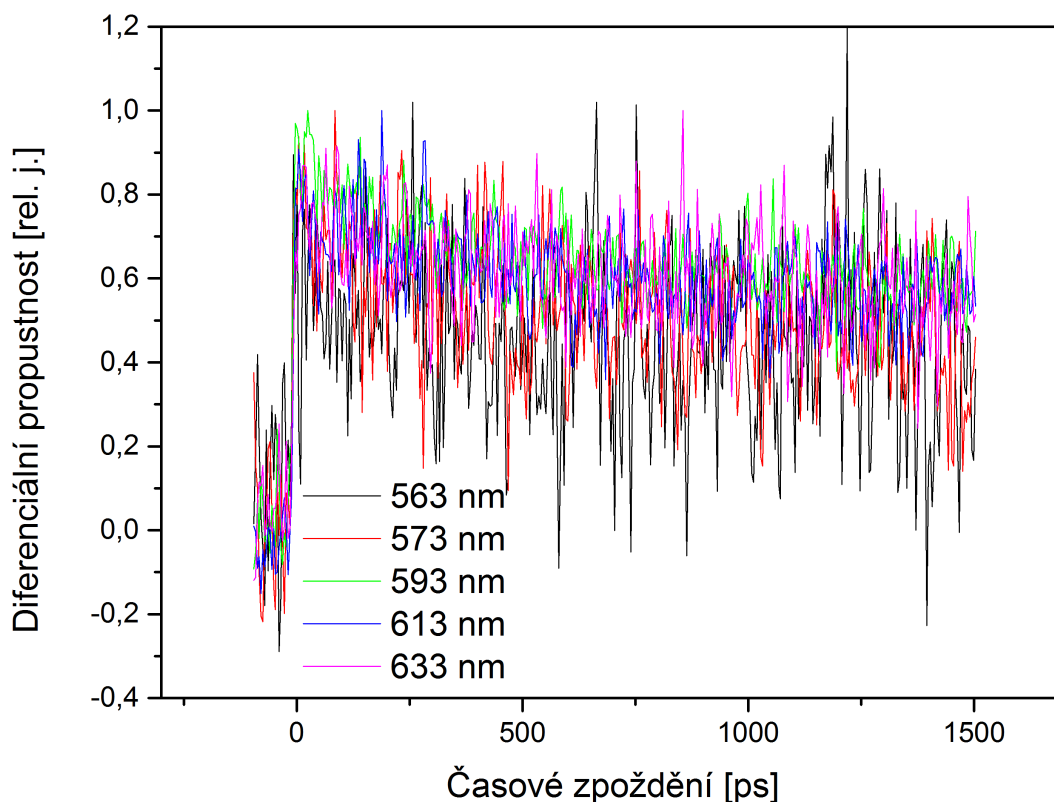
Obr. 18: Parametry doznívání t_1 , t_2 vzorků Y6 z měření excitace a sondování. Excitace pulsním laserem na vlnové délce 400 nm s intenzitou 200 MW/cm². Sondovací svazek byl naladěn na energii absorpční hrany. Trend pomalé složky t_1 je podobný závislosti intenzity časově integrované luminiscence na teplotě žíhání.

V tabulce 3 jsou fitovací parametry dvouexponenciální funkce a to konstanty doznívání t_1 , t_2 a příslušné relativní amplitudy A_1 , A_2 .

Sada Y3					Sada Y6				
T (°C)	t_1 (ps)	A_1	t_2 (ps)	A_2	T (°C)	t_1 (ps)	A_1	t_2 (ps)	A_2
0	4100 ±200	1	0	0	0	12000 ±6600	0,65	220 ±70	0,24
252	3000 ±300	0,74	170 ±55	0,19	411	2300 ±260	0,63	160 ±62	0,21
349	1900 ±81	0,62	180 ±17	0,3	500	5800 ±540	1	0	0
397	2000 ±110	0,54	180 ±15	0,36					
446	3100 ±84	0,71	140 ±9	0,28					
468	2600 ±170	0,77	210 ±47	0,18					
490	4400 ±340	0,65	180 ±16	0,32					

Tabulka 3: Parametry doznívání t_1 , t_2 z fitování dvojitou exponenciálou a příslušné relativní amplitudy A_1 , A_2 v závislosti na teplotě žíhání.

Taktéž jsme pro vzorky měřili metodou excitace a sondování kolem absorpční hrany. Posouvali jsme vlnovou délku sondovacího svazku o 20 nm kolem absorpční hrany. Takové měření znázorňuje například obrázek 19.



Obr. 19: Normované měření metodou excitace a sondování kolem absorpční hrany vzorku Y6 $T = 0$. Excitace pulsním laserem na vlnové délce 400 nm s intenzitou 200 MW/cm^2 a vlnová délka sondovacího svazku byla laděna kolem absorpční hrany. Toto měření neprokázalo závislost rychlosti doznívání na vlnové délce v blízkosti absorpční hrany.

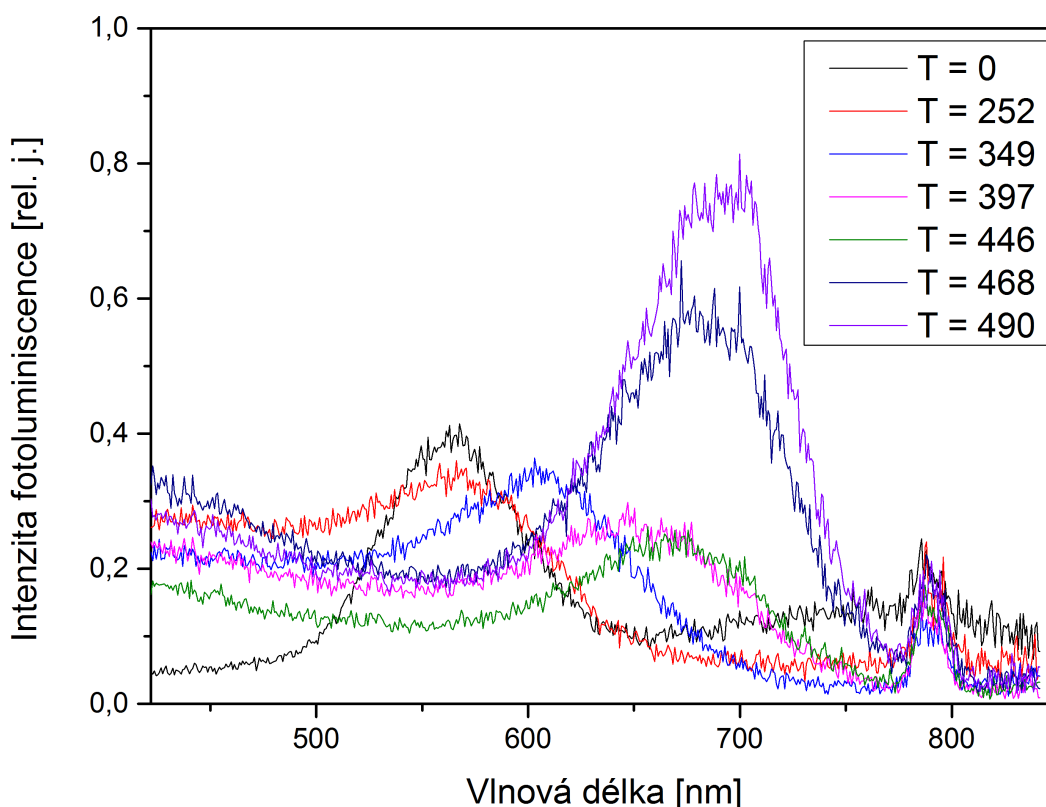
Z těchto měření jsme usoudili, že laděním vlnové délky kolem absorpční hrany se téměř nemění doba doznívání. To znamená, že v tomto rozsahu vlnových délek je přítomen pouze první vnitřní přechod a není přítomna povrchová past, jejíž doba života by byla rozdílná s dobou doznívání vnitřního excitovaného stavu.

Výsledky měření excitace a sondování jsou zajímavé především tím, že prokázaly přítomnost rychlé složky v doznívání vyžíhaných vzorků. Fakt, že je tato složka přítomná i u nevyžíhaného vzorku Y6, je pravděpodobně způsoben existencí specifického typu povrchových pastí u vzorku Y6 $T = 0$. Ten byl vytvořen ze standardního roztoku, zatímco Y3 vzorky jsou vytvořené z roztoku obohaceného kadmíem. Bylo ukázáno (Šimurda, 2006), že některé povrchové pasti jsou u CdSe nanokrystalů vyrostlých z roztoku obohaceného kadmíem pasivovány za pomoci hydroxidu kademnatého. Při žíhání nanokrystalů se také poškozuje jejich povrch, což má za následek tvoření dalších pastí, které slouží jako kanály nezárivé rekombinace. To má za následek zeslabování fotoluminiscence. Toto všechno naznačuje, že rychlá složka je nějakým způsobem pravděpodobně spojena s přítomností povrchových pastí.

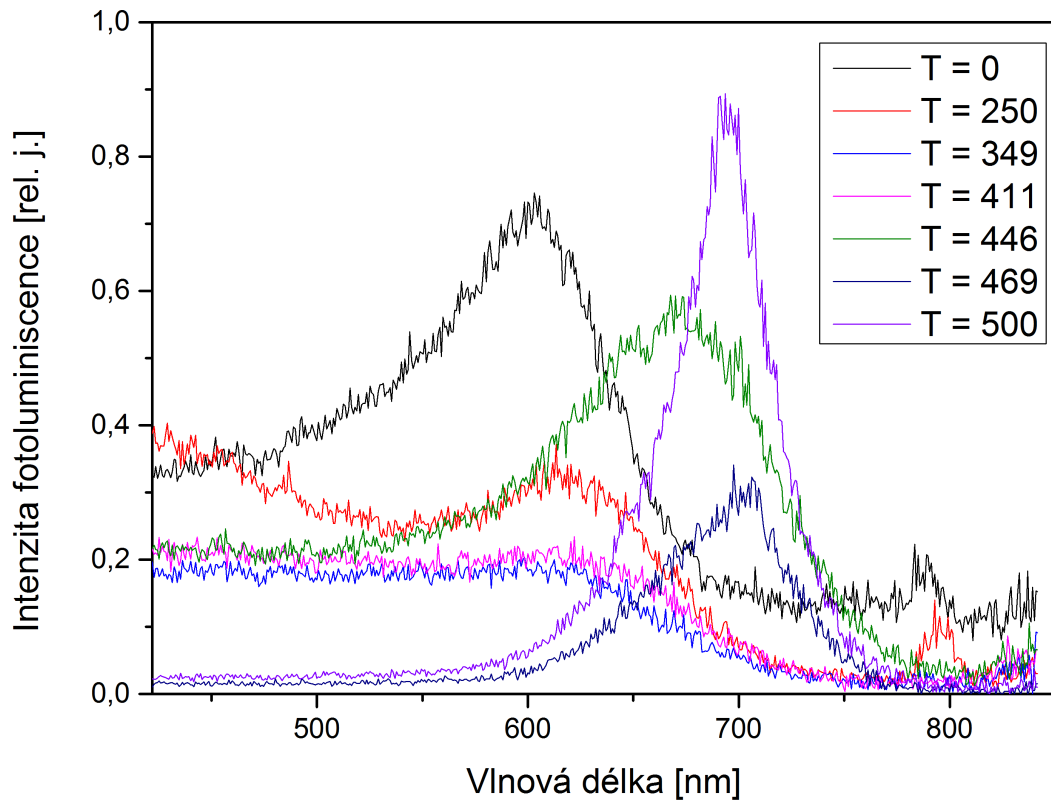
4.3 Časově rozlišená luminiscence

Při měření časově rozlišené luminiscence jsme používali stejný excitační svazek jako v případě měření excitace a sondování. To znamená excitovali jsme vlnovou délkou 400 nm a intenzita v místě vzorku byla asi 5 GW/cm^2 . Výsledkem měření pomocí rozvírací kamery Hamamatsu je 2D graf, kde na jedné ose je čas a na druhé spektrum. Měřili jsme rozsah $1 \mu\text{s}$ a dvou nanosekund.

Na obrázku 20 jsou spektra vzorků Y3 integrovaná přes $1 \mu\text{s}$. Viditelné píky pocházejí od prvního vnitřního přechodu a vykazují očekávaný posun k delším vlnovým délkám pro vyšší teploty žhání. Plata směrem ke kratším vlnovým délkám od absorpční hrany jsou způsobeny nehomogenním rozšířením vyšších přechodů. Pík zhruba kolem vlnové délky 800 nm je způsoben zbytkovým světlem z laseru. Je dobré si povšimnout, že narozdíl od luminiscence buzené kontinuálním laserem jsou pastové stavy vidět jen velmi obtížně. To je samozřejmě způsobeno charakterem excitace, kde dlouhožijící pastové stavy jsou přesvícené luminiscencí od krátkožíjících vnitřních stavů. Pastí je totiž omezený počet a mají velmi dlouhou dobu života, jsou tedy většinu času saturovány. Na obrázku 21 je vidět to samé pro sadu vzorků Y6.



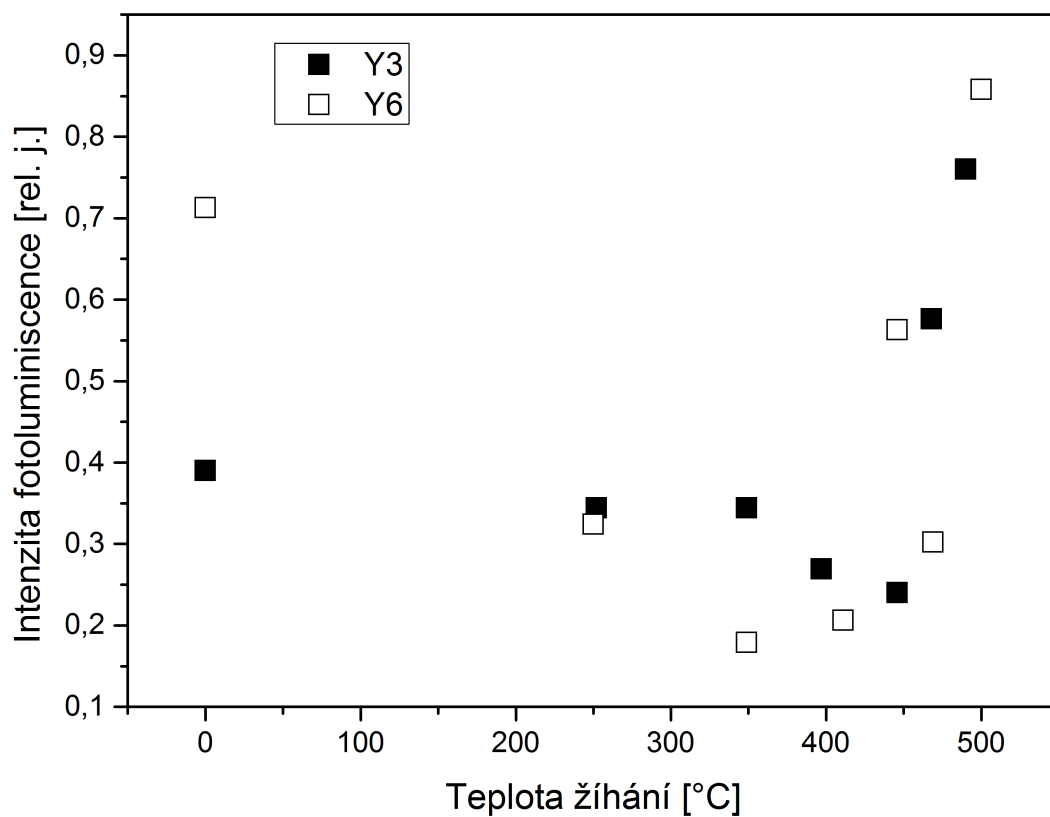
Obr. 20: Spektrum luminiscence z rozvírací kamery integrované přes $1 \mu\text{s}$ vzorků Y3. Excitace pulsním laserem na vlnové délce 400 nm s intenzitou 5 GW/cm^2 .



Obr. 21: Spektrum luminiscence z rozmítací kamery integrované přes $1 \mu\text{s}$ vzorků Y3. Excitace pulsním laserem na vlnové délce 400 nm s intenzitou $5 \text{ GW}/\text{cm}^2$.

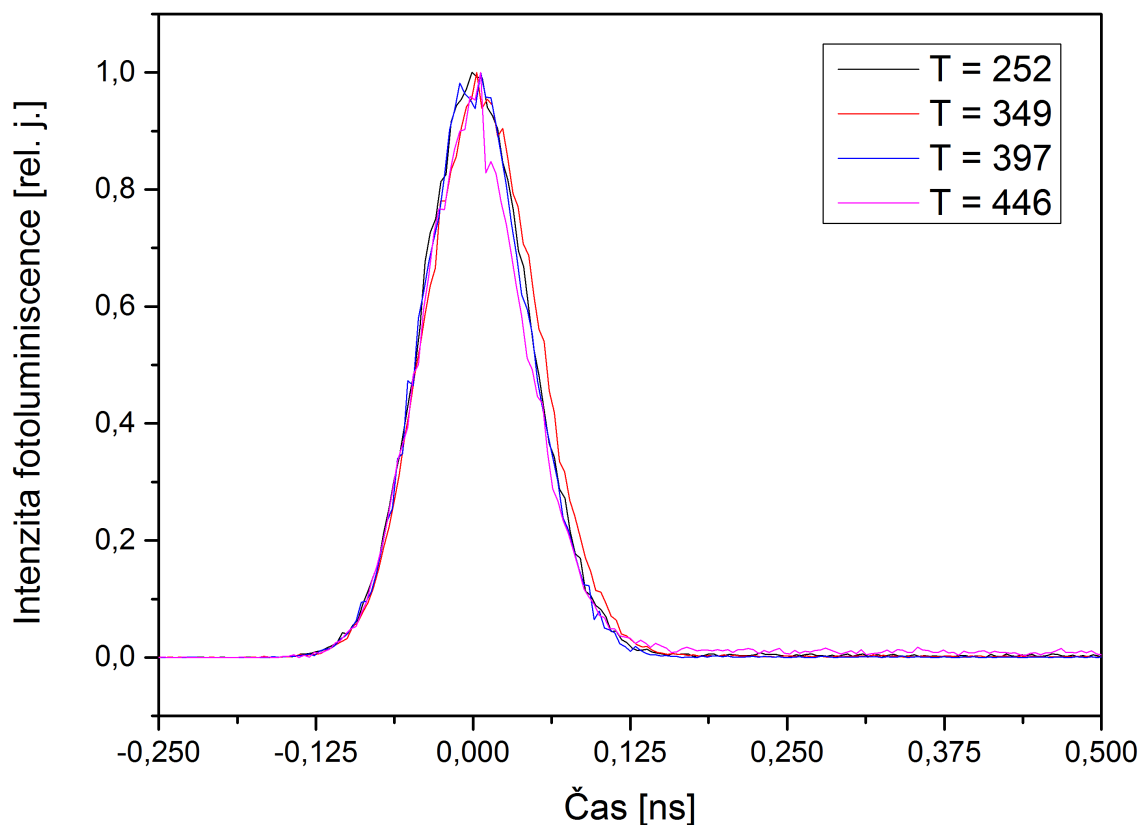
Je zajímavé porovnat intenzity luminiscenčních píků prvních excitovaných stavů v závislosti na teplotě žíhání. Tato závislost je zobrazena na obrázku 22.

Tento trend je podobný jako v případě kontinuálně buzené luminiscence, kdy s teplotou žíhání se intenzita nejprve zmenšovala a poté rostla. Zde ovšem konečný růst je rychlejší než v případě kontinuálně buzené luminiscence.



Obr. 22: Maximální intenzita luminiscenčních píků prvního excitovaného přechodu v závislosti na teplotě žíhání. Trend je podobný jako v případě časově integrované luminiscence, ale pokles intenzity není zdaleka tak výrazný.

Ve spektrech je ještě patrná luminiscence nad absorpční hranou. Doznívání takové luminiscence je velmi rychlé pod rozlišovací schopností rozmítací kamery (70 ps). Pro ilustraci je toto doznívání vidět pro některé vzorky Y3 na obrázku 23.

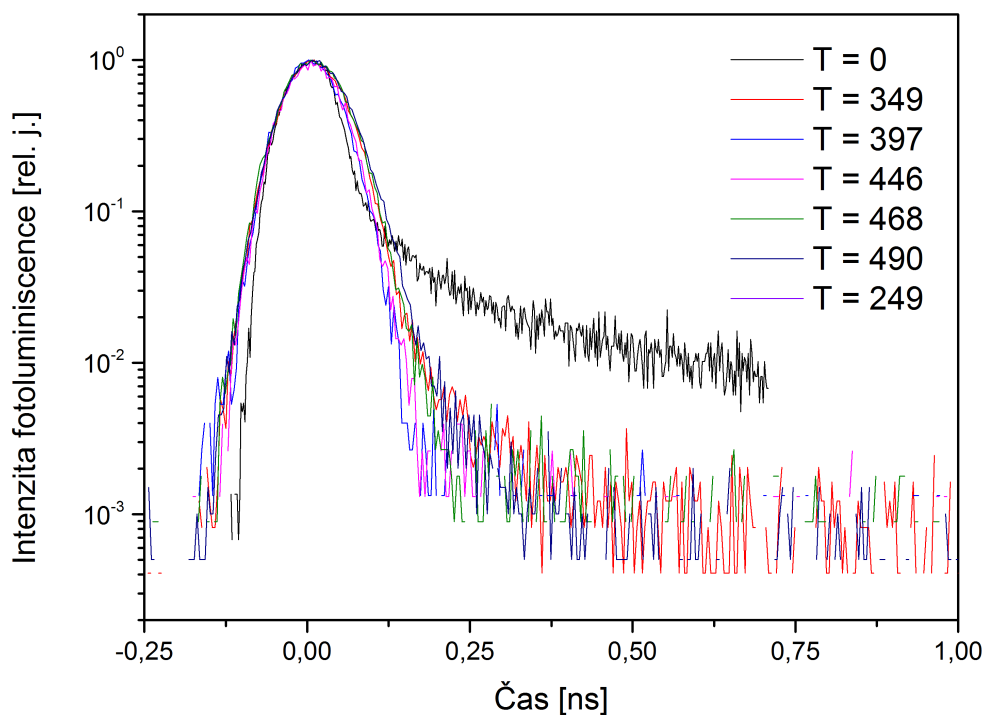


Obr. 23: Doznívání luminiscence horkých nosičů energeticky nad absorpční hranou ve vzorcích Y3, excitace pulsním laserem na vlnové délce 400 nm s intenzitou 5 GW/cm². Doznívání je rychlejší než rozlišovací schopnost rozvírací kamery. Doznívání je integrováno přes 40 nm pás kolem vlnové délky 440 nm.

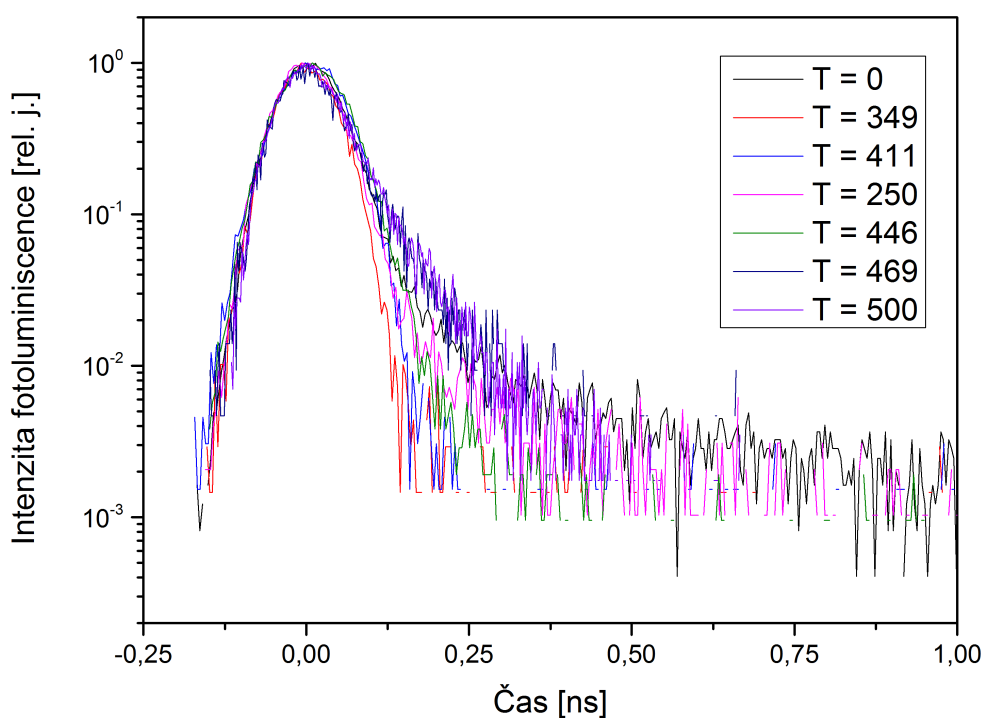
Nyní přejdeme k naměřeným dozníváním na absorpční hraně. Tato měření jsou vidět na obrázku 24 a 25.

Tyto závislosti intenzity na čase jsou integrovány přes asi 40 nm úzký pás ve spektru. Fitujeme až od konce vysokého píku exponenciální doznívání, abychom sledovali pouze skutečné doznívání luminiscence. Fitovali jsme monoexponenciální funkcí, která relativně dobře seděla na naměřená data. Nicméně je z obrázků 24 a 25 vidět, že některé vyžíhané vzorky mají příliš rychlé doznívání na to, abychom je mohli rozumně nafitovat. Rozlišovací schopnost rozvírací kamery je asi 70 ps, což nám dává horní odhad pro doznívání těchto vzorků. Tedy vzorky Y3 T = 349 a výš a vzorky Y6 T = 250 až T = 469 mají doznívání luminiscence rychlejší než 70 ps. Nevyžíhané vzorky Y3 a Y6 a vzorky Y3 T = 249 a Y6 T = 500 mají dobu doznívání zhruba 100 ps.

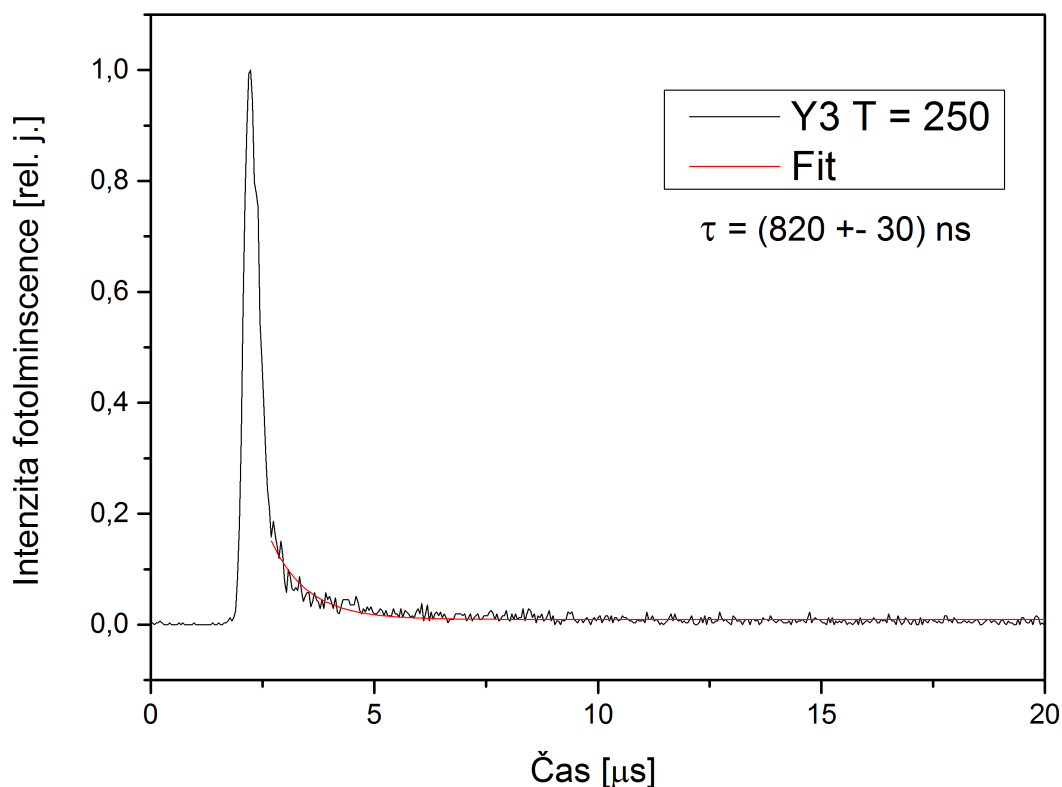
Jako poslední měření jsme pro vybraný vzorek chtěli zkusit naměřit doznívání pastových stavů, které při normálním měření téměř nebyly vidět, protože byly přesvícené hranovou luminiscencí. K tomuto účelu jsme stokrát zeslabili excitaci a nechali jsme měření běžet velmi dlouhou dobu. Výsledek tohoto měření je na obrázku 26.



Obr. 24: Doznívání luminiscence vzorků Y3 na absorpční hraně v logaritmickém měřítku. Excitace pulsním laserem na vlnové délce 400 nm s intenzitou 5 GW/cm^2 .



Obr. 25: Doznívání luminiscence vzorků Y6 na absorpční hraně v logaritmickém měřítku. Excitace pulsním laserem na vlnové délce 400 nm s intenzitou 5 GW/cm^2 .



Obr. 26: Doznívání pastových stavů pro vzorek Y3 T = 250

Na naměřená data si sedl fit monoexponenciální funkcí. Nafitovaný parametr doznívání je (820 ± 30) ns. Oproti hranové luminiscenci je toto velmi dlouhá doba doznívání. Další složky případně pomalejšího doznívání jsme nepozorovali ani v případě hranové luminiscence.

4.4 Diskuze výsledků

Z měření absorpce (resp. extinkčního koeficientu) jsme dostali očekávané výsledky. Především jsme ověřili, že pro vyžíhané vzorky se absorpční hrana posouvá směrem k delším vlnovým délkám a výpočtem jsme určili velikosti nanokrystalů. Nenulový extinkční koeficient v červené až infračervené části spektra je způsoben odrazem a rozptylem světla na nerovném povrchu a větších klastrech nanokrystalů. Vliv propustnosti skleněného substrátu je odstraněn z výsledků. Měření časově integrované luminiscence ukázalo, že zde existuje zajímavý trend, kdy intenzita luminiscence na absorpční hraně rychle klesá s teplotou žíhání a minima dosahuje pro vzorky vyžíhané na teplotu zhruba 400 °C. Dále intenzita luminiscence mírně roste. Ve spektrech luminiscence je zároveň vidět velmi široký pík pocházející od hlubokých svítivých pastí. Pastová luminiscence pro nízké intenzity excitace má větší intenzitu než hranová luminiscence. To je dáno tím, že pravděpodobnost záchytu nosiče v povrchových pastech je větší než pravděpodobnost mezipásové rekombinace. Zároveň je intenzita excitace dostatečně malá, takže dlouhožijící past se stihne zářivě nebo nezářivě vyprázdnit předtím, než dojde k zachycení dalšího excitovaného nosiče a tedy nedochází k saturaci absorpce.

Měření metodou excitace a sondování jsme pozorovali přechodný pokles absorpce (saturaci absorpce) ve spektrální oblasti absorpční hrany. Z jejího průběhu vyplývá, že dynamika excitovaných nosičů náboje po excitaci do prvního excitovaného stavu nanokrystalu má dle našich měření dvě složky, rychlou cca 200 ps složku a pomalou cca 3 ns složku. Jediné vzorky, kde nebylo doznívání dvojexponenciální je nežíhaný vzorek Y3 a vzorek Y6 $T = 500$. Závislost konstanty doznívání pomalé složky na teplotě žíhání má podobný průběh jako intenzita časově integrované luminiscence na absorpční hraně. Naopak rychlá složka na teplotě žíhání téměř nezávisí. Tyto výsledky jsou v souladu s (Klimov, 1999), kde doznívání z prvního excitovaného stavu rozdělují na tři oblasti: rychlou 1 - 2 ps, kterou, zdá se, vidíme pouze v luminiscenci, střední cca 200 ps, kterou u většiny vzorků vidíme a pomalou cca 3 ns, kterou taktéž vidíme. Vícesložkovost doznívání autoři vysvětlují jako důsledek superpozice dynamik nanokrystalů s různými typy povrchových pastí. Je zajímavé, že nežíhaný vzorek Y3, který je vyrostlý z roztoku se zvýšeným obsahem kadmia, nevykazuje přítomnost této rychlé složky. To může ukazovat na to, že specifický typ pastí odpovědných za tuto rychlou složku je v tomto vzorku pasivován přebytkem kadmia (respektive hydroxidem kademnatým a síranovými komplexy kadmia (Šimurda, 2006)), což potvrzuje i největší intenzita kontinuálně buzené fotoluminiscence tohoto vzorku. S žíháním se povrch nanokrystalů samozřejmě poškozuje, což pravděpodobně vede k opětovnému vytvoření nových pastí tohoto typu. Autoři (Rath, 2007) přisuzují rychlou sub-pikosekundovou složku zachycování elektronů v povrchových stavech, střední složku v řádu stovek pikosekund přisuzují rekombinaci nosičů zachycených v pastech. Naopak autor (Šimurda, 2006, s.82) vysvětluje středně dlouhou složku doznívání jako projev relaxace elektronů do mělkých pastí a pomalou složku (cca 3 ns) jako projev rekombinace elektronů v objemových stavech nebo v dlouhožijících pastech. Z měření časově rozlišené luminiscence jsme zjistili, že pomalá složka jako projev rekombinace elektronů v objemových stavech je nepravděpodobná, protože hranová luminiscence existenci žádné takto pomalé složky nevykazuje.

Při měření časově rozlišené luminiscence jsme excitovali silným pulsním laserem. Na luminiscenčních spektrech integrovaných přes $1 \mu s$ proto téměř není vidět pastová luminiscence. Přestože záchyt excitovaných nosičů na povrchu je velmi pravděpodobný, doba života takových pastí je velmi dlouhá. Intenzita světla v pulsu je ale taková, že další nosiče jsou již excitovány, zatímco povrchové pastí jsou stále obsazené. To znamená, že takové fotonosiče potom rekombinují na hraně nebo i výše, protože nemají volnou povrchovou past, do které by se zachytili. Závislost intenzity hranové luminiscence vykazuje podobný trend jako v případě časově integrované luminiscence, nicméně pokles intenzity není zdaleka tak výrazný. Konstanty doznívání hranové luminiscence s teplotou žíhání klesají, nicméně podstatná část vzorků má rychlejší doznívání, než je rozlišovací schopnost rozmítací kamery. Pro tyto vzorky můžeme pouze říci, že mají rychlejší doznívání než 70 ps. Z měření pomocí upkonverze (Pokorný, 2014) se zjistilo, že doznívání hranové luminiscence je v řádu jedné pikosekundy, což je dominantní složka doznívání luminiscence, které přisuzujeme záchyt nosičů náboje na povrchu nanokrystalu. Z měření pastové luminiscence se nám podařilo změřit dobu života takových pastí, která je asi 820 ns. Nicméně je třeba říci, že se jedná pouze o typ pastí sloužící jako kanály zářivé rekombinace. Jiné druhy pastí mohou mít jiné doznívání. Pro identifikaci příslušných pastí bude třeba provést další experimenty.

Závěr

V této práci jsme se věnovali studiu dynamik nosičů náboje v kvantových stavech polovodičových nanokrystalů CdSe. Tyto vzorky jsou tenké nanokrystalické filmy vyrostlé pomocí techniky chemické depozice, která je vhodná pro vytváření rozměrných nanokrystalických filmů, například pro fotovoltaické aplikace. Studovali jsme podrobně dvě sady vzorků Y3 a Y6. Vzorky Y6 byly vyrobené ze standardního roztoku pro růst CdSe nanokrystalů a Y3 jsou vyrostlé z roztoku se zvýšeným obsahem kadmia. Vzorky z obou sad byly vyžihány na různé teploty od 250 °C do 500 °C. Při vyšších teplotách již dochází k vypařování materiálu.

Při měření časově integrované luminiscence s kontinuálním buzením jsme objevili trend, kdy intenzita luminiscence nejprve velice rychle klesala s teplotou žihání a poté mírně rostla. Z měření lineární absorpce jsme zjistili, že s teplotou žihání mírně roste i absorpce nanokrystalických filmů.

Z měření metodou časově rozlišené excitace a sondování jsme zjistili, že dynamika excitovaných nosičů náboje do prvního excitovaného stavu nanokrystalu má dvě složky, a to dlouhou v řádu nanosekund, a rychlou v řádu stovek pikosekund. Dlouhá složka byla přítomná ve všech vzorcích a závislost doby doznívání této dlouhé složky na teplotě žihání má podobnou závislost jako intenzita kontinuálně buzené hranové luminiscence. Rychlá složka je přítomná u všech vzorků, kromě nevyžihaného vzorku Y3 a vzorku Y6 vyžihaného na nejvyšší teplotu. Zdá se, že přítomnost této rychlé složky souvisí s kvalitou povrchu nanokrystalů a povrchovými stavy, které jsou v případě nevyžihaného vzorku Y3 pasivovány hydroxidem kademnatým a síranovými komplexy kadmia. Protože takto pomalé dynamiky jsme nezjistili z měření časově rozlišené fotoluminiscence, domníváme se, že pomalá i rychlá složka doznívání jsou projevem relaxace excitovaných nosičů do různých typů pastí.

Časově rozlišenou luminiscenci jsme měřili pomocí rozmítací kamery. Spektra luminiscence integrovaná přes 1 μ s vykazují podobnou závislost intenzity na absorpční hraně jako v případě kontinuálního buzení, ale rychlost poklesu intenzity fotoluminiscence s teplotou žihání není zdaleka tak výrazná. Zjistili jsme, že luminiscence prvního excitovaného stavu doznívá pro většinu vzorků rychleji, než je rozlišovací schopnost rozmítací kamery. Z měření pomocí upkonverze (Pokorný, 2014) se zjistilo, že doznívání hranové luminiscence u většiny vzorků je přibližně jedna pikosekunda. Tuto nejrychlejší složku nevidíme ani při měření pomocí excitace a sondování a přisuzujeme ji velmi rychlému záchytu excitovaných nosičů náboje v povrchových stavech. Zároveň se nám podařilo změřit doznívání hlubokých svítivých pastí. Konstanta doznívání je v tomto případě velice dlouhá asi 820 ns. Identifikace původu různých typů pastí si vyžádá další experimenty.

Seznam použité literatury

- [1] PELANT, VALENTA . *Luminiscenční spektroskopie 1*. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1447-0
- [2] PELANT, VALENTA . *Luminiscenční spektroskopie 2*. Praha: Academia, 2010. ISBN 978-80-200-1846-5
- [3] M. ŠIMURDA . *Ultrarychlá dynamika nosičů náboje v polovodičových nanostrukturách*. Praha: 2006. Disertační práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta.
- [4] M. ŠIMURDA, P. NĚMEC, J. PRECLÍKOVÁ, F. TROJÁNEK, T. MYIOSHI, K. KASATANI, P. MALÝ . *Ammonia effect on surface-mediated carrier dynamics in CdSe nanocrystals*, Thin Solid Films 503, 64 (2006).
- [5] P. NĚMEC, M. ŠIMURDA, I. NĚMEC, P. FORMÁNEK, Y. NĚMCOVÁ, D. SPRINZL, F. TROJÁNEK, P. MALÝ . *Chemical bath deposition of CdSe and CdS nanocrystalline films: tailoring of morphology, optical properties and carrier dynamics*, phys. stat. sol. (a), 1-6 (2008).
- [6] P. NĚMEC, M. ŠIMURDA, I. NĚMEC, D. SPRINZL, P. FORMÁNEK, P. MALÝ . *Highly luminescent CdSe nanocrystalline films prepared by chemical bath deposition*, Journal of crystal growth 292 78-86 (2006).
- [7] M. ŠIMURDA, P. NĚMEC, F. TROJÁNEK, P. MALÝ . *Substantial enhancement of photoluminescence in CdSe nanocrystals by femtosecond pulse illumination*, Thin Solid Films 453-454 (2004) 300-303.
- [8] M. C. RATH, J. A. MONDAL, D. K. PALIT, T. MUKHERJEE, H. N. GHOSH . *Femtosecond transient absorption studies in cadmium selenide nanocrystal thin films prepared by chemical bath deposition method*, Journal of nanomaterials 36271 (2007).
- [9] R. COONEY, S. SEWALL, K. ANDERSON . Phys. Rev. Lett. 98 (2007), 177403.
- [10] H. BENISTY, C. SOTOMAYOR-TORRES, C. WEISBUCH . *Intrinsic mechanism for the poor luminescence properties of quantum-box systems*, Phys. Rev. B 44, 10945 (1991).
- [11] U. WOGGON, H. GIESSEN, F. GINDELE, O. WIND, B. FLUEGEL, N. PEYGHAMBARIAN . *Ultrafast energy relaxation in quantum dots*, Phys. Rev. B 54, 17681 (1996).

- [12] V. I. KLIMOV, D. W. MCBRANCH, C. A. LEATHERDALE, M. G. BAWENDI . *Electron and hole relaxation pathways in semiconductor quantum dots*, Phys. Rev. B 60, 13740 (1999).
- [13] W.-T. HSU, K.-F. LIN, W.-F. HSIEH . Appl. Phys. Lett. 91 (2007), 181913.
- [14] S. A. CROOKER, J. A. HOLLINGSWORTH, S. TRETIAK, V. I. KLIMOV . *Spectrally resolved dynamics of energy transfer in quantum dot assemblies: Towards engineering energy flows in artificial materials*, Phys. Rev. Lett 89, 186802 (2002).
- [15] V. TÜRCK, S.RODT, R. HEITZ, O. STIER, M. STRASSBURG, U.W. POHL, D. BIMBERG . *Interplay of surface charges and excitons localized in CdSe/ZnSe quantum dots*, Physica E 13, 269 (2002).
- [16] EDAKKATTAUPARAMBIL S. SHIBU, MORIHIKO HAMADA, SHUNSUKE NAKANISKI, SHIN-ICHI WAKIDA, VASUDEVANPILLAI BIJU . *Photoluminescence of CdSe and CdSe/ZnS quantum dots: Modifications for making the invisible visible at ensemble and single-molecule levels*, Coordination Chemistry Reviews 263-264 (2014) 2-12.
- [17] AIDI ZHANG, CHAOQING DONG, HENG LIU, JICUN REN . *Blinking behavior of CdSe/CdS quantum dots controlled by alkythiols as surface traps modifiers*, J. Phys. Chem. C, 117, 24592-24600, (2013).
- [18] BRYAN T. SPANN, XIANFAN XU . *Ultrafast spectroscopy of CdSe nanocrystals: Morphological and environmental effects on nonradiative and nonadiabatic relaxation*, J. Phys. Chem. C, 118, 2844-2850, (2014).
- [19] MARTIN POKORNÝ . *Ústní sdělení*, MFF UK KCHFO (2014).
- [20] HAMAMATSU PHOTONICS . *Guide to streak cameras*. Japan: 2008. SHSS 0006E01
- [21] T. CHLOUBA . *Studium parametrů ultrakrátkých laserových pulsů*. Praha: 2012. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta.
- [22] SPECTRA-PHYSICS . *Tsunami*. USA: 2002. 000B-0180S
- [23] SPECTRA-PHYSICS . *Millennia*. USA: 2003. 000B-0133S
- [24] SPECTRA-PHYSICS . *Spitfire PRO ultrafast amplifier*. USA: 2007.
- [25] SPECTRA-PHYSICS . *Empower Q-switched laser*. USA: 2006.
- [26] SPECTRA-PHYSICS . *Topas*. USA: 2006.